ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:
M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

9. BAND, HEFT 4/5

MIT 62 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben August 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Beutler und *W. Eisenschimmel*, Über Austausch von Energie und Elektronen in der Resonanz bei Stössen zweiter Art. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 8. 30.)

H. W. Thompson, Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 8. 30.)

Hubert N. Alyea und *F. Haber*, Über die Zündung von Knallgas durch Quarz oder Porzellan bei Minderdruck. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 8. 30.)

Gerhard Jung und *Werner Ziegler*, Die optische Dissoziation des Quecksilber-2-bromids. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 8. 30.)

Ernst Bergmann, *Leo Engel* und *St. Sándor*, Die Dipolmomente der *o*-Dihalogenide. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 7. 30.)

C. N. Hinshelwood, Eine Bemerkung über die thermische Zersetzung des Stickoxyduls. (Eingegangen am 9. 8. 30.)

Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4, Zn_2SnO_4, Ni_2SiO_4 und $NiTiO_3$.

Von

Nelson W. Taylor[1].

(Eingegangen am 11. 6. 30.)

Die Verbindungen wurden aus den reinen oxydischen Komponenten durch Reaktionen in gepressten Pastillen bei Temperung bei 850° C oder höher hergestellt. Es wurden mit Hilfe der Pulvermethode folgende Resultate erhalten: Zn_2TiO_4 und Zn_2SnO_4, kubisch, Spinelltyp; Ni_2SiO_4, rhombisch, Olivintyp; $NiTiO_3$, rhomboedrisch, Korund-Ilmenittyp. Die Gitterkonstanten, Dichten und Molekularvolumina werden angegeben. Gemische von CuO mit SiO_2, TiO_2 und SnO_2 reagierten unter ähnlichen Bedingungen nicht. Es wurde keine Spur von $NiSiO_3$, Ni_2TiO_4, $ZnTiO_3$ oder $ZnSnO_3$ gefunden. Die Wichtigkeit dieser Resultate in bezug auf das geochemische Verhalten der zweiwertigen Metalle Nickel, Kupfer und Zink wird besprochen.

Die Elemente Nickel, Kupfer und Zink mit den Atomnummern 28, 29 und 30 folgen im periodischen System aufeinander. Alle drei bilden zweiwertige Ionen, aber im Gegensatz zur Reihe Eisen, Kobalt, Nickel sind sie einander in anderer Beziehung nicht sehr ähnlich. Es ist kaum möglich, im ganzen periodischen System drei Ionen von derselben Wertigkeit zu finden, die sich in ihren chemischen Eigenschaften mehr unterscheiden. Die Unterschiede zeigen sich in verschiedener Weise: am deutlichsten in ihren kristallographischen Eigenschaften. Z. B. hat Nickeloxyd die reguläre $NaCl$-Struktur, Kupferoxyd ist triklin und Zinkoxyd besitzt die Wurtzitstruktur. Ferner kristallisieren die Sulfate von Nickel und Zink mit 7 Molekülen Wasser, während Kupfersulfat nur 5 Moleküle Wasser aufnimmt. Es könnten noch viele solcher Beispiele gegeben werden. Andererseits zeigen die Messungen der Molekularvolumina von isomorphen Kristallen[2]) keine grossen Unterschiede im Atomvolumen. Die Tabellen der Ionenradien von Prof. V. M. GOLDSCHMIDT geben für Ni und Zn die Werte 0·78 bzw. 0·83 Å an. Es ist wahrscheinlich, dass man die kristallographischen Abänderungen als Folge anderer Ursachen ansehen muss. Selbstverständlich könnte man, wenn die Stabilitätsgrenze für zwei

---

[1]) Assistant Professor of Physical Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis U. S. A., Guggenheim Fellow in Geochemistry 1929 bis 1930. [2]) Man vgl. z. B. TUTTONS Arbeiten über die Doppelsulfate und -selenate dieser Elemente.

bestimmte Kristalltypen zwischen den Radiuswerten 0·78 und 0·83 Å liegt, Morphotropie erwarten.

In der Absicht, noch mehr Kenntnis von dieser interessanten Gruppe von Ionen zu erhalten, stellte ich mir die Aufgabe, jene Verbindungen vom Typus A_2BO_4 herzustellen und zu studieren, in welchen A Ni, Cu oder Zn und B Si, Ti oder Sn ist. Von derartigen Verbindungen ist Zn_2SiO_4 die einzige, die bisher in reinem Zustande dargestellt und mit röntgenographischen Methoden studiert worden ist. Zn_2SiO_4 zeigt die rhomboedrische Phenakitstruktur[1]).

Zinkorthotitanat Zn_2TiO_4.

Zuerst wurden Wasserbestimmungen an ZnO „pro analysi“ (Merck) und TiO_2 „Titansäurehydrat“ (de Haën) gemacht. Die nicht getrockneten Oxyde sind in den Verhältnissen $ZnO_2 . TiO_2$ und $2ZnO . TiO_2$ gemischt, sehr fein in einer Achatschale verrieben und in Pastillen gepresst worden. Die Pastillen hatten ungefähr 3 mm Durchmesser und 1 cm Länge und wogen ungefähr 0·6 g. Die Methode, solche Pastillen herzustellen, ist früher sehr häufig im Laboratorium von Prof. V. M. Goldschmidt in Oslo benutzt worden und z. B. von F. Machatschki beschrieben worden[2]). Um eine Reaktion in festem Zustand zu erzielen, hat ein nichtgetrocknetes Pulvergemisch vor einem getrockneten den Vorteil, dass im ersteren Falle die Teilchengrösse gewöhnlich viel kleiner ist. Die Pastillen wurden für 24 Stunden bei 1050° C in einem kleinen Platinofen getempert. Kleine Mengen der gut gesinterten Produkte wurden fein verrieben und davon Pulveraufnahmen gemacht. Die Liniensysteme der beiden Filme waren identisch mit dem Film eines natürlichen Spinells von Ceylon, Al_2MgO_4, abgesehen davon, dass das Pulver von der Zusammensetzung $ZnO . TiO_2$ auch einige TiO_2-Linien zeigte. Linien, die zu ZnO gehören, waren auf den beiden Filmen nicht vorhanden. Die Reaktion war mindestens zu 90% vollkommen. Die Messungen und Berechnungen dieser Filme sind in Tabellen 1, 2 und 3 angegeben. Ausserdem wurde der Versuch gemacht, die Verbindung $ZnTiO_3$ herzustellen. Die gesinterte Pastille dieser Zusammensetzung wurde im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen und eine Pulveraufnahme ge-

---

1) Pabst, Röntgenuntersuchung über die Bildung von Zinksilicaten (Z. physikal. Ch. (A) **142**, 227. 1929. Vgl. auch W. L. Bragg und W. H. Zachariasen, Z. Krist. **72**, 518. 1930). 2) Machatschki, Untersuchungen über das System $BeO—SiO_2$ (Z. physikal. Ch. **133**, 253. 1928).

macht. Der Film zeigte nur das Liniensystem der Tabelle 2. Messungen der Gitterkonstante des Zn_2TiO_4 mit $NaCl$ als Vergleichssubstanz wurden nach der von WYCKOFF[1]) vorgeschlagenen Methode gemacht. Diese Messergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 1. Film 312. $ZnO + TiO_2$. 1050° C, 24 Stunden. Kameradurchmesser $D = 57·85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $K_\alpha = 1·539$ Å, $K_\beta = 1·388$ Å. $s = 0·08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0·25°$.

Intensität beob.	$2d - s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2\Theta'$	$\sin^2\Theta'$ α Linien	$\sin^2\Theta'$ β Linien	Indices
ss	2·75	26·73	0·0545		8 · 0·00681	β 2 1 0
m	3·04	29·60	0·0653	8 · 0·00816		2 2 0
m	3·22	31·39	0·0732		11 · 0·00665	β 3 1 1
stst	3·58	34·95	0·0902	11 · 0·00820		3 1 1
s	3·74	36·54	0·0983	12 · 0·00819		2 2 2
st	4·36	42·68	0·1324	16 · 0·00827		4 0 0
s	4·83	47·34	0·1612		24 · 0·00672	β 4 2 2
m	5·14	50·41	0·1814		27 · 0·00672	β 5 1 1, 3 3 3
st	5·39	52·88	0·1983	24 · 0·00825		4 2 2
s	5·62	55·16	0·2143		32 · 0·00670	β 4 4 0
stst	5·75	56·45	0·2237	27 · 0·00828		5 1 1, 3 3 3
stst	6·31	62·00	0·2653	32 · 0·00829		4 4 0
s	6·60	64·87	0·2877		43 · 0·00669	β 5 3 3
s	7·14	70·22	0·3308	40 · 0·00827		6 2 2
st	7·43	73·09	0·3547	43 · 0·00825		5 3 3
m	7·94	78·14	0·3972		59 · 0·00673	β 5 5 3, 7 3 1
s	8·34	82·10	0·4313		64 · 0·00674	β 8 0 0
st	8·71	85·77	0·4631	56 · 0·00827		6 4 2
stst	9·01	88·74	0·4890	59 · 0·00829		5 5 3, 7 3 1
s	9·19	90·52	0·5045		75 · 0·00673	β 5 5 5, 7 5 1
st	9·49	93·50	0·5305	64 · 0·00829		8 0 0
stst	10·55	103·98	0·6209	75 · 0·00828		5 5 5, 7 5 1

$\sin^2\Theta'_{(\text{ber})} = 0·00827\,(h^2 + k^2 + l^2) \ldots (CuK_\alpha)$.
$\sin^2\Theta'_{(\text{ber})} = 0·00672\,(h^2 + k^2 + l^2) \ldots (CuK_\beta)$.

Tabelle 2. Film 313. $2ZnO . TiO_2$. 1050° C, 24 Stunden. Kameradurchmesser $D = 57·85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0·08$ cm. Vergleich mit Tabelle 1.

Intensität beob.	$2d - s$ cm	Intensität beob.	$2d - s$ cm	Intensität beob.	$2d - s$ cm
s	2·76	st	5·39	ss	8·35
m	3·06	m	5·64	st	8·70
m	3·22	stst	5·75	stst	9·00
stst	3·59	stst	6·30	ss	9·18
s	3·76	s	6·62	st	9·48
st	4·36	s	7·14	stst	10·56
s	4·83	st	7·45		
m	5·15	m	7·96		

[1]) WYCKOFF, Z. Krist. **59**, 55. 1923.

Tabelle 3.

Film 269. Spinell, Ceylon. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0{\cdot}25°$.

Intensität beob.	$2d - s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2\Theta'$	$\sin^2\Theta'$ α Linien	$\sin^2\Theta'$ β Linien	Indices
m	3·22	31·39	0·0732	8 · 0·00915		2 2 0
m	3·40	33·17	0·0815	9 · 0·00906	11 · 0·00741	3 0 0, β 3 1 1
ss	3·60	35·15	0·0912	10 · 0·00912		3 1 0
stst	3·78	36·94	0·1004	11 · 0·00913		3 1 1
s	4·11	40·21	0·1182	13 · 0·00909	16 · 0·00738	3 2 0, β 4 0 0
stst	4·58	44·86	0·1456	16 · 0·00910		4 0 0
ss	5·08	49·81	0·1773		24 · 0·00739	β 4 2 2
s	5·29	51·89	0·1914	21 · 0·00911	26 · 0·00736	4 2 1, β 5 1 0
m	5·42	53·18	0·2003	22 · 0·00910	27 · 0·00742	3 3 2, β 3 3 3, β 5 1 1
m	5·68	55·75	0·2186	24 · 0·00911		4 2 2
m	5·93	58·23	0·2367	26 · 0·00910	32 · 0·00740	5 1 0, β 4 4 0
stst	6·06	59·53	0·2464	27 · 0·00912		5 1 1, 3 3 3
stst	6·66	65·47	0·2924	32 · 0·00914		4 4 0
m	7·00	68·83	0·3189	35 · 0·00911	43 · 0·00742	5 3 1, β 5 3 3
s	7·44	73·19	0·3554	38 · 0·00909	48 · 0·00740	5 3 2, 6 1 1, β 4 4 4
s	7·55	74·28	0·3645	40 · 0·00911		6 2 0
st	7·88	77·54	0·3921	43 · 0·00912		5 3 3
ss	7·97	78·43	0·3997	44 · 0·00908		6 2 2
ss	8·14	80·12	0·4142		56 · 0·00740	β 6 4 2
st	8·41	82·80	0·4373	48 · 0·00911	59 · 0·00741	4 4 4, β 5 5 3, β 7 3 1
s	8·72	85·87	0·4640	51 · 0·00910		7 1 1, 5 5 1
s	8·84	87·06	0·4733		64 · 0·00740	β 8 0 0
st	9·25	91·12	0·5098	56 · 0·00910		6 4 2
stst	9·56	94·19	0·5365	59 · 0·00909		5 5 3, 7 3 1
s	9·79	96·46	0·5562	61 · 0·00912	75 · 0·00741	6 4 3, 6 5 0, β 5 5 5, β 7 5 1
st	10·08	99·34	0·5811	64 · 0·00908		8 0 0
s	10·21	100·62	0·5921	65 · 0·00911	80 · 0·00740	8 1 0, β 8 4 0
m	10·95	107·95	0·6541	72 · 0·00908		6 6 0, 8 2 2
st(st)	11·28	111·22	0·6810	75 · 0·00908		5 5 5, 7 5 1
m	11·65	114·88	0·7104	78 · 0·00911		7 5 2
st	11·88	117·16	0·7283	80 · 0·00910		8 4 0

$$\sin^2\Theta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}00910\,(h^2 + k^2 + l^2) \ldots CuK_\alpha.$$

$$\sin^2\Theta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}00740\,(h^2 + k^2 + l^2) \ldots CuK_\beta.$$

$$\text{Gitterkonstante Spinell } a = \sqrt{\frac{1{\cdot}539}{4\,(0{\cdot}00910)}} = 8{\cdot}066 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}.$$

$$a = \sqrt{\frac{1{\cdot}388}{4\,(0{\cdot}00740)}} = 8{\cdot}073 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}.$$

$$\text{Mittel } a = 8{\cdot}070 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}.$$

Die Berechnungen von Tabelle 1 und 4 führen zu folgender Gitterkonstante für Zn_2TiO_4.

$$a = 8{\cdot}465 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}, \quad a = 8{\cdot}459 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}.$$

Tabelle 4.

Film 318. $Zn_2TiO_4 + NaCl$. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm.

Int. beob.	2d—s cm	2 Θ in Grad	NaCl 2 Θ ber.	2 Θ' korr. in Grad	sin² Θ'	sin² Θ' α Linien	sin² Θ' β Linien	Indices
s	2·78	27·53		27·12	0·0550		8 · 0·00687	β 2 2 0
m	2·92	28·92	28·57					*NaCl*
s	3·05	30·20		29·77	0·0660	8 · 0·00825		2 2 0
stst	3·25	32·18	31·74					*NaCl*
st	3·58	35·45		35·02	0·0914	11 · 0·00831		3 1 1
m	4·15	41·10		40·67	0·1208		18 · 0·00671	β 4 1 1, 3 3 0
s	4·35	43·08		42·64	0·1322	16 · 0·00826		4 0 0
st	4·62	45·80		45·37	0·1487	18 · 0·00826		4 1 1, 3 3 0
m	5·15	51·00	50·56					*NaCl*
s	5·38	53·28		52·84	0·1980	24 · 0·00825		4 2 2
ss	5·48	54·27		53·83	0·2049	25 · 0·00820		5 0 0, 4 3 0
ss	5·62	55·66		55·22	0·2148		32 · 0·00671	β 4 4 0
stst	5·75	56·95	56·54					*NaCl*
st	6·30	62·40		61·98	0·2651	32 · 0·00828		4 4 0
m	6·74	66·71	66·31					*NaCl*
s	7·13	70·62		70·18	0·3305	40 · 0·00826		6 2 0
m	7·45	73·79		73·35	0·3567	43 · 0·00829		5 3 3
s	7·54	74·68		74·24	0·3642	44 · 0·00828		6 2 2
stst	7·66	75·87	75·40					*NaCl*
s	7·93	78·54		78·11	0·3970	48 · 0·00827	59 · 0·00673	4 4 4, β 7 3 1, β 5 5 3
stst	8·53	84·49	84·10					*NaCl*
m	8·70	86·17		85·76	0·4630	56 · 0·00827		6 4 2
stst	9·00	89·14		88·71	0·4888	59 · 0·00828		7 3 1, 5 5 3
st	9·47	93·80		93·44	0·5300	64 · 0·00828		8 0 0
m	9·67	95·78		95·44	0·5474	66 · 0·00829		8 1 1, 7 4 1, 5 5 4
st	10·26	101·62	101·32					*NaCl*
st	10·54	104·38		104·10	0·6220	75 · 0·00829		7 5 1, 5 5 5
stst	11·16	110·53	110·24					*NaCl*

$\sin^2 \Theta'_{ber} = 0{\cdot}00828\,(h^2 + k^2 + l^2) \ldots CuK_\alpha$.

Das spez. Gewicht, berechnet aus der Gitterkonstante 8·460, dem Molekulargewicht 242·84 und unter Annahme von 8 Molekülen pro Einheitszelle ist: $d = 5{\cdot}295$ g/cm³.

Das berechnete Molekularvolumen ist $V = 75{\cdot}7$ Å³.

Groths Chemische Krystallographie (II. Teil, 1908) zeigt nur ein anderes kristallisiertes Orthotitanat des regulären Systems auf, nämlich Mg_2TiO_4. Dass diese Verbindung Spinellstruktur besitzt, wurde von V. M. Goldschmidt[1]) gezeigt. Andererseits sind mehrere Metatitanate der zweiwertigen Kationen bekannt. Der Misserfolg, $ZnTiO_3$

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 82. 1926. Die Gesetze der Kristallochemie. Jakob Dybwad, Oslo.

herzustellen, erinnert an die Erfahrung von PABST (loc. cit.), der auch ein Orthosilicat und kein Metasilicat bekommen hat. Zink ist nach VOGT[1]) zuweilen in Spuren in natürlichen Metatitanaten gefunden worden, jedoch in zu geringer Menge, um ein Beweis für die Möglichkeit der Existenz eines reinen natürlichen Zinktitanats zu sein.

Man kann die Spinellstruktur als ein System von Sauerstoffionen in raumzentrierter kubischer Anordnung ansehen, die O-Ionen durch die Kationen A und B zusammengehalten. Das Kation A, z. B. Al in Al_2MgO_4, ist im Zentrum eines Oktaeders von sechs Sauerstoffionen, während das Kation B [Mg] vier gleichweit entfernte Sauerstoffionen in tetraedrischer Anordnung als Nachbarn besitzt. Die Wirkungsradien von Mg^{2+} und Al^{3+} sind von V. M. GOLDSCHMIDT[2]) mit 0·78 bzw. 0·57 Å angegeben worden. Zn^{2+} hat zwar die 6-Koordination in Zn_2TiO_4, dagegen, wie HOLGERSSON[3]) gezeigt hat, 4-Koordination in Al_2ZnO_4.

Zinkorthostannat Zn_2SnO_4.

Eine Probe käuflichen Zinkstannats wurde durch eine Röntgenaufnahme geprüft. Der Film zeigte nur Linien von ZnO und SnO_2. Es ist wahrscheinlich, dass Zinkstannat als Verbindung in nicht grösserer Menge als maximal 10% anwesend ist. Eine Pastille dieser Substanz wurde bei 1050° C durch 20 Stunden getempert, im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen und eine Pulveraufnahme gemacht. Der neue Film zeigte ein neues Liniensystem, und zwar vom Spinelltypus.

Für synthetische Zwecke benutzte ich nichtgetrocknetes ZnO (Merck „pro analyse") und SnO_2 (de Haën, Stannum oxydatum weiss gefällt). Wasserbestimmungen wurden wie bisher gemacht. Die Substanzen wurden in dem Verhältnis $ZnO.SnO_2$ und $2ZnO.SnO_2$ eingewogen, fein verrieben und in Pastillen gepresst. Diese wurden 18 Stunden bei 1050° C getempert. Die Pulveraufnahmen zeigten neue Linien, die identisch waren mit dem Zinkstannat nach dem Erhitzen im Acetylen-Sauerstoffgebläse. Nachdem diese Pastille ebenfalls in der Flamme erhitzt und abermals eine Pulveraufnahme

[1]) J. H. L. VOGT, Z. pr. Geol. **1900**, 592.
[2]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 54 bis 58.
[3]) HOLGERSSON, Lunds Univ. Arkskrift N. F. Avd. **2**, Nr. 9, S. 23. 1927.

gemacht worden war, waren die neuen Linien zwar etwas verstärkt, zeigten aber keine Änderung, die die Bildung eines Metastannats andeuten könnte. Fast alle ZnO-Linien waren verschwunden, der Rest derselben war schwach. Im Pulver von der Zusammensetzung $ZnO.SnO_2$ konnte man SnO_2-Linien noch sehen. Es ist klar, dass mehr SnO_2 vorhanden war als der neuen Orthoverbindung entspricht. Die Messungen und Berechnungen der Filme, welche von der im Acetylen-Sauerstoffgebläse erhitzten Substanz aufgenommen wurden, sind in der Tabelle 5 und 6 zusammengestellt.

Messungen mit $NaCl$ als Vergleichssubstanz, ausgeführt an einem Gemisch von Zn_2SnO_4 und $NaCl$, werden in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 5. Film 325. $2ZnO.SnO_2$. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0{\cdot}25°$.

Intensität beob.	$2d - s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2\Theta'$	$\sin^2\Theta'$ α Linien	$\sin^2\Theta'$ β Linien	Indices
m	2·98	29·01	0·0627	8 · 0·00784		2 2 0
m	3·16	30·80	0·0705		11 · 0·00641	β 3 1 1
stst	3·51	34·26	0·0868	11 · 0·00789		3 1 1
m	3·66	35·75	0·0942	12 · 0·00785		2 2 2
s	3·81	37·24	0·1019	13 · 0·00784		3 2 0
m	4·27	41·79	0·1272	16 · 0·00795		4 0 0
s	4·65	45·55	0·1498	19 · 0·00789		3 3 1
s	4·72	46·25	0·1543		24 · 0·00643	β 4 2 2
m	5·02	49·22	0·1734		27 · 0·00642	β 5 1 1, β 3 3 3
m	5·27	51·69	0·1900	24 · 0·00792		4 2 2
m	5·51	54·07	0·2065		32 · 0·00646	β 4 4 0
stst	5·61	55·06	0·2136	27 · 0·00791		5 1 1, 3 3 3
s	5·77	56·64	0·2251		35 · 0·00643	β 5 3 1
stst	6·16	60·52	0·2539	32 · 0·00793		4 4 0
m	6·47	63·58	0·2775	35 · 0·00792		5 3 1
s	6·53	64·18	0·2822		44 · 0·00641	β 6 2 2
s	6·89	67·74	0·3106		48 · 0·00647	β 4 4 4
s	6·96	68·44	0·3162	40 · 0·00791		6 2 0
st	7·26	71·41	0·3406	43 · 0·00792		5 3 3
st	7·35	72·30	0·3480	44 · 0·00791		6 2 2
st	7·74	76·16	0·3803	48 · 0·00792		4 4 4
s	8·11	79·82	0·4117		64 · 0·00643	β 8 0 0
m	8·47	83·40	0·4425	56 · 0·00790		6 4 2
stst	8·77	86·37	0·4683	59 · 0·00794		5 5 3, 7 3 1
s	8·95	88·15	0·4838		75 · 0·00646	β 7 5 1, β 5 5 5
m	9·23	90·92	0·5080	64 · 0·00794		8 0 0
s	9·93	97·85	0·5683		88 . 0·00646	β 6 6 4
stst	10·22	100·72	0·5930	75 · 0·00791		7 5 1, 5 5 5
m	10·30	101·51	0·5998	76 · 0·00789		6 6 2
m	10·53	103·78	0·6190		96 · 0·00645	β 8 4 4

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d-s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2\Theta'$	$\sin^2\Theta'$ α Linien	$\sin^2\Theta'$ β Linien	Indices
stst	10·70	105·48	0·6334	80 · 0·00792		8 4 0
m	10·98	108·25	0·6566	83 · 0·00791	102 · 0·00644	{ 7 5 3, 9 1 1 / β 7 7 2, β 10 1 1 }
m	11·46	113·00	0·6954	88 · 0·00792		6 6 4
stst	11·79	116·27	0·7213	91 · 0·00793		9 3 1
stst	12·31	121·42	0·7607	96 · 0·00792		8 4 4

$\sin^2\Theta'_{(ber)} = 0{\cdot}00791\,(h^2+k^2+l^2)\ldots CuK_\alpha,$

$\sin^2\Theta'_{(ber)} = 0{\cdot}00644\,(h^2+k^2+l^2)\ldots CuK_\beta.$

Tabelle 6. Film 324. $ZnO.SnO_2$. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm. Vergleich mit Tabelle 5.

Intensität beob.	$2d-s$ (cm)	Bemerkungen	Intensität beob.	$2d-s$ (cm)	Bemerkungen
m	2·71	SnO_2-Linie	m	6·57	SnO_2
m	2·98		st	7·23	
s	3·14		st	7·33	
m	3·46	SnO_2	m	7·72	
stst	3·50		st(st)	7·99	SnO_2
m	3·65		s	9·12	SnO_2
s	3·85	SnO_2	st	9·20	SnO_2
m	4·24	SnO_2	s	9·45	SnO_2
ss	4·63		s	9·72	SnO_2
s	4·71		st	10·19	
s	5·01		s	10·27	
stst	5·26		m	10·50	
s	5·48		m	10·67	
stst	5·59		stst	10·95	SnO_2
stst	6·14		m	11·32	
m	6·27	SnO_2	st	11·75	
m	6·44	SnO_2	stst	12·28	

Tabelle 7.

Film 330. $Zn_2SnO_4 + NaCl$. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}8$ mm.

Int. beob.	$2d-s$ cm	2Θ in Grad	$NaCl$ 2Θ ber.	$2\Theta'$ korr. in Grad	$\sin^2\Theta'$	$\sin^2\Theta'$ α Linien	$\sin^2\Theta'$ β Linien	Indices
s	2·90	28·72	28·57					$NaCl$
s	2·96	29·31		29·12	0·0632	8 · 0·00790		2 2 0
s	3·14	31·09		30·85	0·0707	9 · 0·00786	11 · 0·00643	{ 3 0 0, 2 2 1, β 3 1 1 }
stst	3·24	32·04	31·74					$NaCl$
stst	3·50	34·66		34·39	0·0869	11 · 0·00790		3 1 1
m	3·65	36·10		35·84	0·0947	12 · 0·00789		2 2 2

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Int. beob.	$2d-s$ cm	2Θ in Grad	$NaCl$ 2Θ ber.	$2\Theta'$ korr. in Grad	$\sin^2\Theta'$	$\sin^2\Theta'$ α Linien	$\sin^2\Theta'$ β Linien	Indices
s	3·81	37·74		37·49	0·1033	13 · 0·00795		3 2 0
s	4·14	41·00		40·78	0·1214		19 · 0·00639	β 3 3 1
m	4·23	41·90		41·69	0·1266	16 · 0·00791		4 0 0
stst	4·63	45·86		45·67	0·1506	19 · 0·00793		3 3 1
m	5·00	49·52		49·37	0·1744	22 · 0·00793		3 3 2
s	5·12	50·71	50·58					*NaCl*
m	5·24	51·90		51·79	0·1907	24 · 0·00795		4 2 2
m	5·48	54·22		54·15	0·2071	26 · 0·00797	32 · 0·00647	5 1 0, 4 3 1, β 4 4 0
stst	5·59	55·36		55·32	0·2155	27 · 0·00798		5 1 1, 3 3 3
m	5·71	56·55	56·24					*NaCl*
stst	6·11	60·52		60·50	0·2538	32 · 0·00793		4 4 0
m	6·41	63·49		63·47	0·2767	35 · 0·00791	43 · 0·00643	5 3 1, β 5 3 3
m	6·69	66·26		66·25	0·2986	38 · 0·00786		6 1 1, 5 3 2
s	6·90	68·34		68·34	0·3154	40 · 0·00789		6 2 0
st	7·21	71·41		71·42	0·3407	43 · 0·00792		5 3 3
st	7·30	72·30		72·32	0·3481	44 · 0·00791		6 2 2
stst	7·61	75·37	75·40					*NaCl*
st	7·68	76·00		76·03	0·3793	48 · 0·00790	59 · 0·00643	4 4 4, β 7 3 1, β 5 5 3
stst	8·48	84·00	84·10					*NaCl*
stst	8·69	86·07		86·19	0·4668	59 · 0·00791		7 5 3, 5 5 3
m	9·15	90·58		90·77	0·5067	64 · 0·00792		8 0 0
stst	10·15	100·53		100·88	0·5944	75 · 0·00793		7 5 1, 5 5 5
stst	10·63	105·23		105·66	0·6350	80 · 0·00794		8 4 0
stst	11·08	109·74	110·24					*NaCl*

$$\sin^2\Theta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}007916\,(h^2+k^2+l^2)\ \ldots\ CuK_\alpha,$$
$$\sin^2\Theta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}00643\,(h^2+k^2+l^2)\ \ldots\ CuK_\beta.$$

Es berechnet sich die Gitterkonstante für Zn_2SnO_4 zu

$$a = 8{\cdot}650 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å}, \quad a = 8{\cdot}650 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å}.$$

Unter Benutzung des Molekulargewichts 313·44 bekommt man daraus das spez. Gewicht $d = 6{\cdot}393$ g/cm³ und das Molekularvolumen $V = 80{\cdot}9$ Å³.

Um die Ebenen eines Spinells oder anderer kubischer Gitter zu beziffern, benutzt man die sogenannte „quadratische Form"

$$\sin^2\Theta = \frac{\lambda^2(h^2+k^2+l^2)}{4a^2}.$$

Nicht alle ganzen Zahlen sind als Summe $(h^2+k^2+l^2)$ darstellbar. Diejenigen, die nicht gleich der Summe dreier Quadrate ganzer Zahlen sind, gehören zur Reihe 7, 15, 23, 31, 39, 47 oder zur Reihe 28, 60, 92, 124, 156 oder zur Reihe 112, 240, 368.

Die allgemeine Formel ist $X = 4^n(8a+7)$.

In der ersten Reihe ist $n=0$, in der zweiten Reihe $n=1$, in der dritten Reihe $n=2$, und in allen Reihen ist $a=0$, 1, 2, 3, 4, 5 usw. Der Beweis für diese einfache Beziehung ist folgender:

Alle positiven ganzen Zahlen sind entweder ungerade oder gerade. Teilen wir letztere wieder in zwei Klassen ein, solche, die durch 4 teilbar sind und solche, die nicht durch 4 teilbar sind, so erhalten wir:

I. Teilbar durch 4: $4n$ mit dem Quadrat $16n^2$.

II. Nicht teilbar durch 4: $4n+2$ mit dem Quadrat $16n^2+16n+4$.

III. Ungerade Zahlen: $2n+1$ mit dem Quadrat $4n^2+4n+1$.

Man kann die Quadrate auch schreiben:

$$16n^2=8a_1+0,$$
$$16n^2+16n+4=8a_2+4,$$
$$4n^2 4n+1=8a_3+1,$$

wobei a_1, a_2, a_3 ganze Zahlen sind.

Die Summe von irgendwelchen drei Quadraten ist daher:

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2=8a+[0, 1, 4], \tag{I}$$

worin a die Summe irgendeiner Zusammensetzung a_1, a_2, a_3, z. B. $a_1+a_2+a_3$ oder $a_3+a_3+a_3$ ist, und der Ausdruck [0, 1, 4] die Summe irgendeiner möglichen Zusammensetzung von 0, 1, 4 bezeichnet. Die möglichen Zusammensetzungen sind:

Mögliche Zusammensetzung	Summe	Bemerkungen
0 0 0	0	3 gerade
0 0 1	1	1 ungerade
0 1 1	2	2 „
1 1 1	3	3 „
0 0 4	4	3 gerade
0 1 4	5	1 ungerade
1 1 4	6	2 „
—	7	—
0 4 4	8	3 gerade
1 4 4	9	1 ungerade
4 4 4	12	3 gerade

Man kann leicht sehen, dass keine Zusammensetzung zur Summe 7 führt. Das Fehlen von 10 und 11 ist nicht von Bedeutung, weil $10=8+2$ und $11=8+3$ ist.

Daher

$$x_1^2+x_2^2+x_3^3 \neq 8a+7. \tag{II}$$

Wählen wir eine Reihe ganzer Zahlen, die 2^n mal so gross wie die der Klassen I, II, III sind, so wird Gleichung (I)

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2=4\ (8a+[0, 1, 4] \tag{III}$$

und Gleichung (IV)

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \neq 4^n(8a+7). \qquad \text{(IV)}[1]$$

Die dritte Spalte („Bemerkungen") in der Tabelle der möglichen Zusammensetzungen ist ein Führer zur Bestimmung der Indices, z. B. wenn $X = 8a + 2$, müssen zwei der Indices ungerade sein.

$$42 = 1^2 + 5^2 + 4^2.$$

Aus der Tabelle möglicher Zusammensetzungen kann man noch eine interessante und nützliche Anwendung ableiten. Verbinden sich zwei Gruppen von ganzen Zahlen in folgender Weise:

$$h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = X = h_2^2 + k_2^2 + l_2^2,$$

so müssen ebensoviel ungerade (oder gerade) ganze Zahlen in der Gruppe h_2, k_2, l_2 wie in der Gruppe h_1, k_1, l_1 sein, z. B.:

	Ungerade	Gerade	
$X = 101$	1	10, 0	Nur eine ungerade
	1	8, 6	„ „ „
	7	6, 4	„ „ „
	9	4, 2	„ „ „
$X = 68$	—	4, 4, 6	Drei gerade
		0, 2, 8	
$X = 75$	7, 5, 1		Drei ungerade
	5, 5, 5		

Diese Regel ist nützlich zur Bestimmung aller möglichen Indices, die einem gegebenen Wert X entsprechen. Dies ist nötig zur Berechnung der Intensitäten, bei welchen alle in Frage kommenden Ebenen in Betracht gezogen werden müssen.

Nicht viele Orthostannate sind als Kristalle beschrieben worden. Natta und Passerini[2]) berichten über die Darstellung des Mg_2SnO_4 und Co_2SnO_4 durch Herstellen eines Niederschlags der hydroxydischen Bestandteile in stöchiometrischem Verhältnis, und Erhitzen der Produkte auf 900° C. Die Gitterkonstanten der so hergestellten Spinelle sind 8·58 bzw. 8·605 Å.

Verschiedene Metastannate sind auch früher dargestellt worden. $CaSnO_3$ zeigt die Struktur des Perowskits[3]). Ich habe keine Spur eines Zinkmetastannats bei meinen Untersuchungen gefunden.

---

[1]) Ein Beweis für diese den Mathematikern schon lang bekannte Beziehung kann in einer anderen Form gegeben werden. Man vergleiche z. B. E. Landau, Vorlesungen über Zahlentheorie, I, 1927, Dritter Teil, Kap. IV, Satz 186. [2]) Natta und Passerini, Atti Linc. (6) **9**, 557. 7/4. [3]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 78. 1926.

Nickelorthosilicat Ni_2SiO_4.

Es wurde NiO („chemisch rein, kobaltfrei", de Haën) benutzt. Das verwendete SiO_2 war speziell gereinigtes Material aus dem Laboratorium von Prof. V. M. Goldschmidt in Oslo. Bestimmungen des Wassergehalts dieser Substanzen wurden gemacht. Zwei Gemische der nichtgetrockneten Oxyde im Verhältnis $NiO.SiO_2$ und $2NiO.SiO_2$ wurden hergestellt, fein verrieben, in Pastillen gepresst und durch 24 Stunden bei 880° C getempert. Die hellgrünen Produkte wurden für Pulveraufnahmen verwendet. Die beiden Filme zeigten neue Linien, die in ihrer Anordnung mit einem Film von Olivin (Ätna, Sizilien) identisch waren. Man konnte auch schwache Linien von NiO sehen. Die Reaktion war daher nicht ganz zu Ende. Da das Gemisch von der Zusammensetzung des Metasilicats die Olivinanordnung zeigte, musste ein Überschuss Kieselsäure noch anwesend sein, welche jedoch nicht genügend gut kristallisiert war, um deutliche Linien zu geben. Die Substanz wurde durch weitere 24 Stunden bei 850° C getempert und neue Pulveraufnahmen gemacht. Einige NiO-Linien blieben noch zu sehen. Sie wurden als Vergleichslinien für die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten benutzt. Die Messungen an diesen neuen Filmen sind in den Tabellen 8, 9, und 10 zusammengestellt. Messungen mit $NaCl$ als Vergleichssubstanz sind in Tabelle 11 zu finden. Diese wurden an einem Gemisch Ni_2SiO_4-NaCl vorgenommen.

Tabelle 8. Film 236. $2NiO.SiO_2$. 55 Stunden. 850 bis 880° C. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm.

Int. beob.	$2d-s$ cm	2Θ in Grad	NiO 2Θ ber.	$2\Theta'$ korr. in Grad	$\sin^2\Theta'$ beob.	$\sin^2\Theta'$ ber.	Indices
ss	2·12	21·00		20·75	0·0324	0·0326	1 1 0
s	2·37	23·47		23·22	0·0405	0·0403	β 1 1 1
s	2·45	24·26		24·01	0·0432	0·0437	1 0 1
st	2·63	26·00		25·75	0·0496	0·0495	1 1 1
stst	3·33	32·93		32·68	0·0792	0·0791	1 3 0
m	3·58	35·45		35·20	0·0914	0·0910	0 2 2
m	3·67	36·39		36·15	0·0962	0·0960	1 3 1
st	3·79	37·50	37·27				NiO
s	3·86	38·24		38·00	0·1060	0·1071	2 0 0
st	4·10	40·56		40·31	0·1187	0·1177	1 2 2
stst	4·40	43·58	43·31				NiO
s	4·58	45·36		45·10	0·1471	0·1468	1 3 2
s	4·76	47·14		46·88	0·1582	0·1593	2 3 0
s	4·96	49·12		48·87	0·1711	0·1718	1 5 0

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Int. beob.	$2d-s$ cm	2Θ in Grad	NiO 2Θ ber.	$2\Theta'$ korr. in Grad	$\sin^2\Theta'$ beob.	$\sin^2\Theta'$ ber.	Indices
s	5·18	51·30		51·05	0·1857	0·1851	1 1 3
s	5·22	51·70		51·45	0·1884	0·1888	1 5 1
stst	5·36	53·08		52·83	0·1979	0·1981	2 2 2
m	5·63	55·71		55·47	0·2166	0·2169	2 4 1
m	5·75	56·95		56·70	0·2255	0·2257	0 6 1
m	5·82	57·64		57·40	0·2306	0·2314	1 3 3
m	5·94	58·83		58·58	0·2393	0·2395	1 5 2
m	6·02	59·63		59·38	0·2453	0·2468	3 1 0
stst	6·36	63·00		62·80	0·2715	0·2710	0 0 4
st	6·43	63·69		63·50	0·2769	0·2764	0 6 2
m	6·62	65·52		65·33	0·2914	0·2932	3 3 0
st	6·86	67·95		67·80	0·3111	0·3110 (0·3118)	1 7 0 (2 3 3)
m	7·11	70·42		70·27	0·3312	0·3320 (0·3329)	3 2 2 (2 6 1)
m	7·36	72·85		72·70	0·3513	0·3524	2 4 3
s	7·48	74·08		73·96	0·3618	0·3610 (0·3611)	3 2 2 (0 6 3)
stst	7·63	75·57	75·45				*NiO*
s	7·73	76·56		76·43	0·3827	0·3840	2 1 4
stst	8·04	79·63	79·45				*NiO*
s	8·22	81·41		81·24	0·4238	0·4235	0 0 5
s	8·54	84·59		84·44	0·4515	0·4512 (0·4538)	4 1 1 (3 5 2)
m	8·75	86·67		86·52	0·4696	0·4686	4 2 1
m	9·30	92·11		92·00	0·5175	0·5176	3 6 2
st	9·61	95·18	95·12				*NiO*
st	9·84	97·46		97·35	0·5640	0·5643	3 3 4
m	10·05	99·50		99·35	0·5812	0·5829	2 3 5
stst	11·25	111·42	111·20				*NiO*
st	11·50	113·90		113·70	0·7010	0·6995	4 0 4

$$\sin^2\Theta'_{ber} = 0{\cdot}2678\,h^2 + 0{\cdot}00580\,k^2 + 0{\cdot}01694\,l^2 \ldots CuK_\alpha.$$

Tabelle 9. Film 235. $NiO.SiO_2$. 55 Stunden. 850 bis 880° C. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm. Vergleich mit Tabelle 8.

Intensität beob.	$2d-s$ cm	Bemerkungen	Intensität beob.	$2d-s$ cm	Bemerkungen
s	2·10		s	4·94	
s	2·34		s	5·19	
s	2·42		stst	5·34	
st	2·60		s	5·60	
stst	3·31		s	5·74	
s	3·56		s	5·81	
stst	3·64		s	5·92	
stst	3·74	*NiO*-Linie	s	6·00	
s	3·87		stst	6·35	*NiO*
m	4·08		st	6·42	
s	4·27		s	6·61	
m	4·39	*NiO*-Linie	st	6·87	
s	4·55		m	7·10	
s	4·76		m	7·33	

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Intensität beob.	2 $d-s$ cm	Bemerkungen	Intensität beob.	2 $d-s$ cm	Bemerkungen
s	7·49		m	9·28	
s	7·63	*NiO*	st	9·83	
s	7·72		st	10·03	
s	8·21		m	10·77	*NiO*
s	8·52		st	11·24	*NiO*
s	8·73		st	11·49	

Tabelle 10. Film 84. Olivin Etna. Kameradurchmesser $D = 57·85$ mm. *Cu*-Strahlung. 28 Kilovolt. 12 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0·08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0·20°$.

Intensität beob.	2 $d-s$ cm	2 Θ' in Grad	$\sin^2 \Theta'$ beob.	$\sin^2 \Theta'$ ber.	Indices
s	2·33	22·77	0·0389	0·0392	0 2 1
s	2·62	25·55	0·0489	0·0484	1 1 1
s	2·97	29·01	0·0627	0·0628	β 1 3 0
s	3·04	29·65	0·0654	0·0654	1 2 1
st	3·29	32·18	0·0769	0·0773 (0·0764)	1 3 0, (β 1 3 1)
stst	3·65	35·70	0·0940	0·0938	1 3 1
stst	3·73	36·54	0·0983	0·0979	1 1 2
s	3·86	37·83	0·1050	0·1047	2 0 0
m	4·07	39·87	0·1162	0·1150	1 2 2
s	4·25	41·65	0·1264	0·1269 (0·1274)	2 1 1, (2 2 0)
m	4·76	46·74	0·1573	0·1575 (0·1585)	β 2 2 2, (0 5 1)
s	4·93	48·43	0·1682	0·1682	1 5 0
s	5·18	50·90	0·1847	0·1847 (0·1831)	1 5 1, (1 4 2)
stst	5·32	52·29	0·1942	0·1935	2 2 2
m	5·59	54·96	0·2130	0·2140	β 2 5 1
m	5·71	56·10	0·2211	0·2202	β 0 6 2
m	5·75	56·55	0·2243	0·2221 (0·2219)	2 4 1, (2 3 2)
s	5·97	58·68	0·2400	0·2412	3 1 0
s	6·07	59·67	0·2475	0·2472	1 6 1
stst	6·30	62·00	0·2653	0·2643 (0·2632)	0 0 4, (2 5 1)
stst	6·37	62·65	0·2703	0·2706	0 6 2
ss	6·47	63·68	0·2783	0·2783	0 7 0
s	6·59	64·87	0·2877	0·2905	1 0 4
st	6·82	67·10	0·3054	0·3045 (0·3045)	2 3 3, (1 7 0)
st	7·07	69·58	0·3255	0·3257 (0·3243)	2 6 1, (3 2 2)
st	7·27	71·60	0·3421	0·3412 (0·3442)	β 4 0 0, (2 4 3)
s	7·42	73·10	0·3546	0·3531 (0·3527)	0 6 3, (3 3 2)
m	8·18	80·60	0·4184	0·4188	4 0 0
m	9·02	88·94	0·4908	0·4905	4 1 2
m	9·22	90·92	0·5081	0·5075 (0·5061)	4 2 2, (3 6 2)
st	9·73	95·97	0·5520	0·5510	3 3 4
st	9·92	97·85	0·5683	0·5688	2 3 5

$$\sin^2 \Theta'_{(\mathrm{ber})} = 0·02617\, h^2 + 0·00568\, k^2 + 0·01652\, l^2 \ldots CuK_\alpha.$$

Tabelle 11.

Film 345. $Ni_2SiO_4 + NaCl$. Kameradurchmesser $D = 57\cdot85$ mm.
Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0\cdot08$ cm.

Int. beob.	$2d - s$ cm	2Θ in Grad	*NaCl* 2Θ ber.	$2\Theta'$ korr. in Grad	$\sin^2\Theta'$ beob.	$\sin^2\Theta'$ ber.	Indices
m	2·61	25·85		25·63	0·0492	0·0494	1 1 1
m	2·77	27·43		27·21	0·0553	0·0551	β 0 0 2
m	2·91	28·82	28·56				β *NaCl*
s	3·06	30·30		30·10	0·0674	0·0677	0 0 2
stst	3·23	31·94	31·74				*NaCl*
s	3·31	32·78		32·58	0·0787	0·0787	1 3 0
s	3·57	35·35		35·16	0·0912	0·0908	0 2 2
st	3·66	36·24		36·06	0·0958	0·0957	1 3 1
m	3·75	37·14		36·96	0·1004	0·1002	1 1 2
s	3·93	38·88		38·70	0·1098	0·1095	0 4 1
s	4·07	40·31		40·13	0·1177	0·1175	1 2 2
m	4·15	41·10	40·83				β *NaCl*
m	4·38	43·38		43·22	0·1356	0·1361	1 4 1
stst	4·61	45·66	45·50				*NaCl*
s	4·79	47·44		47·28	0·1608	0·1608	β 2 2 2
s	4·95	49·02		48·88	0·1712	0·1712	1 5 0
s	5·21	51·60		51·47	0·1885	0·1881	1 5 1
stst	5·35	52·99		52·87	0·1982	0·1976	2 2 2
s	5·61	55·56		55·45	0·2164	0·2162	2 4 1
stst	5·72	56·65	56·54				*NaCl*
m	5·92	58·63		58·52	0·2389	0·2389 (0·2403)	1 5 2 (3 0 0)
s	6·01	59·53		59·43	0·2457	0·2461	3 1 0
m	6·36	62·95		62·86	0·2719	0·2708	0 0 4
s	6·41	63·44		63·36	0·2758	0·2759	0 6 2
m	6·70	66·36	66·31				*NaCl*
s	6·76	66·96	66·97				β *NaCl*
s	6·98	69·03		69·02	0·3210	0·3206	1 2 4
s	7·35	72·80		75·75	0·3517	0·3516	2 4 3
stst	7·62	75·43	75·40				*NaCl*
stst	8·50	84·15	84·10				*NaCl*
s	9·59	94·98		94·97	0·5433	0·5422	1 4 5
m	9·83	97·36		97·35	0·5640	0·5631	3 3 4
s	10·02	99·24		99·23	0·5801	0·5818	2 3 5
m	10·23	101·32	101·32				*NaCl*
s	10·35	102·51		102·51	0·6083	0·6091	0 0 6
stst	11·01	109·05		109·07	0·6634	0·6633	3 0 5

$$\sin^2\Theta'_{(ber)} = 0\cdot02670\,h^2 + 0\cdot005782\,k^2 + 0\cdot01692\,l^2 \ldots CuK_\alpha.$$

Die Linien des Nickelorthosilicatfilms wurden in folgender Weise beziffert. Die Gitterkonstanten des rhombischen Olivins wurden der Arbeit W. L. BRAGGS und G. B. BROWNS[1]) entnommen. Die Forscher benutzten Kristalle vom Roten Meer von der Zusammensetzung $9Mg_2SiO_4 : 1Fe_2SiO_4$. Die Konstanten sind

$$a = 4\cdot755, \quad b = 10\cdot21, \quad c = 5\cdot985\ \text{Å}.$$

[1]) W. L. BRAGG und G. B. BROWN, Z. Krist. **63**, 536. 1926.

Diese Werte führen zu befriedigenden Indices am Olivinfilme durch Gebrauch der Gleichung:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{4{\cdot}755^2} + \frac{k^2}{10{\cdot}21^2} + \frac{l^2}{5{\cdot}985^2}\right).$$

λ für $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$, für $CuK_\beta = 1{\cdot}388$.

Die stärksten Linien am Film des Olivins konnten ohne Schwierigkeit mit entsprechenden Linien des Ni_2SiO_4-Films gleichgesetzt werden, so dass dieser Film teilweise beziffert und die Gitterkonstanten bestimmt werden konnten. Waren diese Konstanten ungefähr bekannt, so konnten die Indices aller Linien rasch berechnet werden. Zwei Reihen von Messungen mit NiO und mit $NaCl$ als Vergleichssubstanzen sind in Tabellen 9 und 11 wiedergegeben. Die Werte bezogen auf NiO sind:

$a = 4{\cdot}702 \pm 0{\cdot}01$ Å, $b = 10{\cdot}10 \pm 0{\cdot}02$ Å, $c = 5{\cdot}91 \pm 0{\cdot}01$ Å.

Bezogen direkt auf $NaCl$:

$a = 4{\cdot}709 \pm 0{\cdot}01$ Å, $b = 10{\cdot}12 \pm 0{\cdot}02$ Å, $c = 5{\cdot}916 \pm 0{\cdot}01$ Å.

Für NiO wurde die Gitterkonstante $a = 4{\cdot}170 \pm 0{\cdot}004$ Å, nach Messungen T. Barths[1]) benutzt.

Für Ni_2SiO_2 wählen wir die Mittelwerte:

$a = 4{\cdot}705 \pm 0{\cdot}005$ Å, $b = 10{\cdot}11 \pm 0{\cdot}01$ Å, $c = 5{\cdot}914 \pm 0{\cdot}005$ Å.

Aus dem Molekulargewicht 209·66 und der Anzahl von 4 Molekülen pro Einheitszelle berechnet sich das spez. Gewicht zu $d = 4{\cdot}920$ g/cm³ und das Molekularvolumen $V = 70{\cdot}33$ Å³.

Es erscheint vielleicht etwas überraschend, kleinere Werte für Ni_2SiO_4 als für Olivin zu finden. In den Goldschmidtschen Tabellen ist für die Ionenradien von Ni^{2+} und Mg^{2+} derselbe Wert, nämlich 0·78 Å angegeben, für Fe^{2+} ein grösserer, nämlich 0·83 Å. Die Anwesenheit von ungefähr 10% Fe statt Mg ist wahrscheinlich die Ursache einer 1%igen Zunahme in den Dimensionen der Elementarzellen. Für reines Mg_2SiO_4 sind keine Angaben zu finden.

Wie vorher erwähnt, wurde keine Spur eines Metasilicats $NiSiO_3$ gefunden. Eine Pastille dieser Zusammensetzung wurde 15 Stunden bei 950° C gesintert und später in der Acetylen-Sauerstoffflamme geschmolzen. Das grüne Produkt zeigt die Linienanordnung des Olivins. Pabst (loc. cit.) konnte in gleicher Weise kein Zinkmetasilicat erhalten.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Geochemische Verteilungsgesetze VI, S. 8. 1926.

In der Natur findet man Nickel in grosser Menge als Bestandteil von Olivinkristallen. Wegen der fast gleichen Grösse von Mg^{2+} und Ni^{2+}, während Fe^{2+} etwa 6% grösser ist, kann man leichter Mischkristallbildung im ersten Falle erwarten. „Während das Mengenverhältnis Nickel—Eisen[1]) in dem gesamten Bestande der obersten Lithosphäre etwa 1:200 beträgt, finden wir in dem Magnesiumorthosilicat magmatischer Erstkristallisation, dem Mineral Olivin, ein Mengenverhältnis Nickel zu Eisen bis zu etwa 1:20. Dies ist der Grund, warum der uns zugängliche Teil des Nickels, soweit er nicht in Sulfidschmelzen eingetreten ist, fast ausschliesslich in Magnesiumsilicatgesteinen vorkommt, wie vor allem Vogt betont hat. Dies ist z. B. der Ursprung der neukaledonischen Nickelerze."

Die folgenden Auszüge sind einer Arbeit von J. H. L. Vogt[2]) entnommen. In zwölf Analysen von Olivin (aus Duniten, Saxoniten und Basaltfelsen) sind die Verhältnisse von NiO zu 100 Gewichtsteilen MgO: 1·01, 0·97, 0·89, 0·82, 0·74, 0·71, 0·67, 0·65, 0·57, 0·51, 0·46, 0·40 . . . Es scheint, dass die eisenarmen Olivine im ganzen mehr Nickel als die eisenreichen Olivine enthalten. Enstatit oder Bronzit, mit etwa 8% $FeSiO_3$ aus dem Enstatit-Serpentinfels von Granville-Mass. ergibt ein Prozentverhältnis 0·67 NiO (pro 100 MgO). Nach den Analysen scheint es, dass bei demselben Verhältnis Eisensilicat: Magnesiumsilicat Olivin im allgemeinen mehr Nickel enthält als die orthorhombischen Pyroxene, und die orthorhombischen Pyroxene mehr als die monoklinen Pyroxene, Amphibole oder Biotite.

Nickelmetatitanat $NiTiO_3$.

Das rohe Material wurde schon beschrieben. Die nichtgetrockneten Produkte wurden im Verhältnis $2NiO.TiO_2$ und $NiO.TiO_2$ gewogen, fein verrieben, in Pastillen gepresst und 39 Stunden bei 900° C getempert. Die erhitzte Pastille von der Zusammensetzung $NiO.TiO_2$ ergab nach dem Reiben ein kanariengelbes Pulver, die andere ein dunkles infolge Vorhandenseins von freiem NiO. Eine Röntgenaufnahme des ersteren zeigte dieselbe Linienanordnung wie Korund von Ceylon. Die des letzteren war identisch, von den NiO-Linien abgesehen. Die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen sind in

[1]) V. M. Goldschmidt, Die Naturgeschichte der Eisenfamilie (Stahl und Eisen **49**, 410. 1929). [2]) J. H. L. Vogt, Nickel in Igneous Rocks (Econ. Geol. 18, 317. 1923).

den Tabellen 12, 13 und 14 zusammengestellt. Die Angaben in Tabelle 14 betreffen Al_2O_3 und stammen von W. ZACHARIASEN[1]). Seine Indices wurden als Führer benutzt, um die Linien von $NiTiO_3$ zu beziffern. Die Messungen, bezogen auf $NaCl$, an einem Gemisch von $NiTiO_3$ und $NaCl$ sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 12. Film 282. $NiO.TiO_2$. 900° C. 39 Stunden. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm. $\Theta' = \Theta - 0{\cdot}25°$.

Intensität beob.	$2d - s$ cm	$2\Theta'$ in Grad	$\sin^2\Theta'$ beob.	$\sin^2\Theta'$ ber.	Indices $p\,q\,r$
s	2·47	23·97	0·0431	0·0435	1 1 0
st	3·38	32·97	0·0805	0·0805	2 1 1
st	3·63	35·45	0·0927	0·0933	$1\,0\,\bar{1}$
m	4·17	40·80	0·1215	0·1212	2 1 0
s	4·41	43·18	0·1354	0·1361	NiO 2 0 0
ss	4·50	44·07	0·1407	0·1416	β 2 2 0
ss	4·91	48·13	0·1663	0·1667	β 3 2 1
m	5·02	49·22	0·1734	0·1740	2 2 0
st	5·48	53·77	0·2043	0·2049	3 2 1
s	5·84	57·34	0·2302	0·2295	3 2 3
stst	6·34	62·30	0·2676	0·2673	3 1 0
st	6·49	63·78	0·2791	0·2799	$2\,\bar{1}\,\bar{1}$
ss	7·03	69·13	0·3219	0·3248	4 2 2
st	7·28	71·60	0·3422	0·3401	4 3 3
st	7·63	75·07	0·3712	0·3732	$2\,0\,\bar{2}$
s	7·86	77·35	0·3905	0·3915	3 3 0, 4 1 1
m	8·18	80·51	0·4176	0·4167	$3\,0\,\bar{1}$
m	8·38	82·50	0·4347	0·4344	4 2 4
m	8·60	84·68	0·4536	0·4539	$3\,\bar{1}\,2$
st	8·96	88·25	0·4847	0·4848	4 2 0
st	9·47	93·30	0·5288	0·5277	5 3 2
m	10·33	101·81	0·6022	0·6033, (0·6027)	$3\,\bar{2}\,1$, 5 2 1
stst	10·79	106·37	0·6410	0·6400, (0·6405)	$4\,1\,\bar{1}$, 5 5 4
m	10·93	107·75	0·6524	0·6531	$2\,1\,\bar{3}$

$$\sin^2\Theta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}0342\,(p^2 + q^2 + r^2) - 0{\cdot}0249\,(pq + pr + qr) \ldots CuK_\alpha.$$

Die Indices p, q, r sind bezogen auf die rhomboedrischen Achsen.

[1]) W. ZACHARIASEN, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO_3, S. 16, Tabelle 4 Al_2O_3. Jakob Dywad, Oslo 1928.

Tabelle 13. Film 283. $2NiO.TiO_2$. 900° C. 39 Stunden. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. *Cu*-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm. Vergleich mit Tabelle 12.

Intensität beob.	$2d - s$ cm	Bemerkungen	Intensität beob.	$2d - s$ cm	Bemerkungen
s	2·48		s	6·80	*NiO*
st	3·38		m	7·28	
m	3·64		st	7·64	Koincidenz *NiO*
st	3·80	*NiO*-Linie	st	8·04	*NiO*
s	3·95	*NiO*	s	8·16	
m	4·14		s	8·36	
stst	4·41		s	8·59	
m	5·03		m	8·96	
st	5·48		m	9·47	
s	5·84		m	9·60	*NiO*
stst	6·36		stst	10·79	
m	6·49		stst	11·24	*NiO*

Tabelle 14. Al_2O_3 (Zachariasen). Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. *Cu*-Strahlung. $s = 0{\cdot}11$ cm.

Int. beob.	$2d$ cm	$\frac{\vartheta}{2}\ k = 0{\cdot}30°$	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indices $p\,q\,r$
1·5	27·5	12·77	489	488	1 1 0
0·5—1	33·6	15·80	741	739	β 2 1 1
2·5	37·2	17·58	912	908	2 1 1
1	39·8	18·86	1045	1044	$1\,0\,\bar{1}$
0·5—1	41·1	19·51	1115	1107	β 2 1 0
3·5	45·45	21·67	1363	1359	2 1 0
0—0·5	49·1	23·47	1586	1590	β 2 2 0
1	53·4	25·60	1867	1876	β 3 2 1
1·5	54·6	26·19	1948	1952	2 2 0
5	59·6	28·67	2302	2304	3 2 1
0·5	61·5	29·61	2442	2441	β 3 1 0
0·5—1	63·3	30·50	2576	2577, 2588, 2551	$2\,\bar{1}\,1$, 3 2 3, β $2\,\bar{1}\,\bar{1}$
2·5	68·7	33·18	2995	2997	3 1 0
3·5	70·5	34·08	3140	3133	$2\,\bar{1}\,\bar{1}$
0·5	76·6	37·09	3637	3632	4 2 2
2	79·2	38·37	3852	3848	4 3 3
1	82·9	40·21	4167	4177	$2\,0\,\bar{2}$
0·5—1	85·9	41·69	4423	4392, 4427	4 1 1, 3 3 0, β 4 2 0
0·5—1	86·8	42·14	4502	4491	$\bar{1}\,3\,1$
1	88·6	43·03	4656	4664	$3\,0\,\bar{1}$
1—1·5	91·0	44·22	4863	4892	4 2 4
1—1·5	93·4	45·41	5072	5086	$3\,\bar{1}\,2$
2	97·6	47·49	5434	5436	4 2 0
0·5—1	100·8	49·07	5708	5708	$2\,\bar{2}\,2$
1·5—2	103·5	50·41	5939	5936	5 3 2

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Int. beob.	2 d cm	$\frac{\vartheta}{2}$ $k = 0{\cdot}30°$	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	$10^4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indices $p\,q\,r$
0·5—1	105·5	51·40	6108	6128	4 0 0
0·5—1	110·8	54·02	6548	6535	β 5 1 4
1	113·5	55·36	6770	6764, 6752	5 2 1, 3 $\bar{2}$ 1
1	116·5	56·85	7010	6979	β 5 1 0, β 4 3 $\bar{1}$
2·5	118·7	57·94	7181	7172, 7208	4 1 $\bar{1}$, 5 5 4
1·5	120·4	58·78	7314	7310	2 1 $\bar{3}$

$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ ber. $= 0{\cdot}0383\,(p^2 + q^2 + r^2) - 0{\cdot}0278\,(pq + pr + qr) \ldots CuK_\alpha$.

Tab. 15. Film 286. $NiTiO_3 + NaCl$. Kameradurchmesser $D = 57{\cdot}85$ mm. Cu-Strahlung. 30 Kilovolt. 14 Milliamp. 2 Stunden. $s = 0{\cdot}08$ cm.

Intensität beob.	2 d—s cm	2 Θ in Grad	NaCl 2 Θ ber.	2 Θ′ korr. in Grad	$\sin^2 \Theta'$ beob.	$\sin^2 \Theta'$ ber.	Indices $p\,q\,r$
ss	2·46	24·34		24·14	0·0437	0·0437	1 1 0
s	2·90	28·67		28·47	0·0605	0·0609	β NaCl
stst	3·23	31·94	31·74				NaCl
s	3·36	33·27		33·10	0·0811	0·0810	2 1 1
s	3·62	35·85		35·70	0·0940	0·0939	1 0 1
m	4·14	40·95		40·79	0·1210	0·1219	2 1 0
stst	4·61	45·66	45·50				NaCl
s	5·01	49·57		49·44	0·1749	0·1749	2 2 0
s	5·11	50·61		50·49	0·1819	0·1825	β NaCl
m	5·47	54·17		54·04	0·2064	0·2058	3 2 1
stst	5·72	56·60	56·54				NaCl
s	5·98	59·23		59·18	0·2438	0·2434	β NaCl
m	6·32	62·55		62·43	0·2686	0·2688	3 1 0
m	6·48	64·18		64·07	0·2813	0·2817	2 $\bar{1}$ 1
st	6·71	66·41	66·31				NaCl
s	6·76	66·96		66·90	0·3038	0·3044	β NaCl
s	7·24	71·71		71·64	0·3425	0·3423	4 3 3
s	7·39	73·19		73·12	0·3548	0·3550	β 4 2 4
s	7·53	74·53		74·45	0·3659	0·3651	β NaCl
st	7·62	75·47	75·40				NaCl
s	8·34	82·60		82·60	0·4356	0·4362	4 2 4
st	8·49	84·09	84·10				NaCl
s	8·94	88·55		88·58	0·4876	0·4875	4 2 0
s	9·46	93·65		93·53	0·5307	0·5301	5 3 2
s	9·65	95·53		95·41	0·5471	0·5476	β NaCl
st	10·21	101·12	101·32				NaCl
s	10·77	106·67		106·77	0·6442	0·6445	4 1 1
st	11·13	110·24	110·24				NaCl

$\sin^2 \Theta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}03341\,(p^2 + q^2 + r^2) - 0{\cdot}02509\,(pq + pr + qr) \ldots CuK_\alpha$.

Die Bestimmungen der Gitterkonstanten der 2 Moleküle enthaltenden rhomboedrischen Zellen sind folgende:

$$\alpha = 55^\circ\, 5',\ r = 5{\cdot}448 \pm 0{\cdot}007\ \text{Å},$$

$$a = 5{\cdot}04 \pm 0{\cdot}008\ \text{Å},\ c = 13{\cdot}82 \pm 0{\cdot}02\ \text{Å},\ \frac{c}{a} = 2{\cdot}744\ \text{(hexag. Achsen).}$$

$$\alpha = 55^\circ\, 0',\ r = 5{\cdot}440 \pm 0{\cdot}004\ \text{Å},$$

$$a = 5{\cdot}023 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å},\ c = 13{\cdot}80 \pm 0{\cdot}01\ \text{Å},\ \frac{c}{a} = 2{\cdot}748\ \text{(hexag. Achsen).}$$

Aus der zweiten Reihe der Werte und einem Molekulargewicht von 154·8 berechnet man $V = 50{\cdot}3$ Å^3 und $d = 5{\cdot}075$ g/cm^3.

Für $MgTiO_3$ gibt Zachariasen $\alpha = 55^\circ\, 1'$, $r = 5{\cdot}40 \pm 0{\cdot}02$ Å. Die gute Übereinstimmung dieser Werte mit denen von α und r von $NiTiO_3$ ist bemerkenswert und bestätigt die Annahme, dass Mg^{2+} und Ni^{2+} ungefähr gleiche Radien besitzen. Die Gitterkonstanten des Ilmenites, $FeTiO_3$, scheinen nicht bekannt zu sein. Die kristallographischen Messungen ergaben $\frac{c}{a} = 2 \cdot 1{\cdot}3846 = 2{\cdot}769$.

Der Versuch, Nickelorthotitanat herzustellen, war ohne Erfolg. Eine Pastille dieser Zusammensetzung wurde in der Acetylen-Sauerstoffflamme erhitzt, aber die Filme zeigten nur die Linienanordnung von $NiTiO_3$ und NiO. Andererseits zeigt Zink keine Neigung, ein Metatitanat zu bilden.

Man könnte erwarten, in der Natur Nickel in magnesiumreichen Ilmeniten (Geikilit) zu finden. Analysen dieser Minerale mit bedeutendem Gehalt an Nickel sind nicht berichtet worden.

Nickelstannat.

NiO und SnO_2 wurden gemischt, in Pastillen gepresst, und 90 Stunden bei 800° bis 850° C, dann 14 Stunden bei 1050° C getempert. Die Röntgenfilme zeigten nur die Linien der Bestandteile. Die Pastillen wurden auch in der Acetylen-Sauerstoffflamme erhitzt, aber ohne Erfolg. Auch die Nattasche Methode wurde geprüft. Die zwei Hydroxyde wurden gleichzeitig gefällt. Nach dem Trocknen wurde die Pastille 42 Stunden bei 940° bis 1000° C getempert. Abermals wurden nur die Linien der Komponenten beobachtet. Die Pastille wurde dann in der Acetylen-Sauerstoffflamme geschmolzen, was jedoch auch keine Änderung der Filme bewirkte, ausser dass die Linien von SnO_2 etwas undeutlicher wurden.

Vergleich des Verhaltens von Ni^{++}, Cu^{++} und Zn^{++}.

Bei meinen Arbeiten über Nickelverbindungen wurden ähnliche Versuche an synthetischen Gemischen von CuO mit SiO_2, TiO_2, SnO_2 in Ortho- und Metazusammensetzungen gemacht. Das Kupferoxyd wurde durch Fällen des $Cu(OH)_2$ aus $Cu(NO_3)_2$ mit NH_4OH hergestellt und bei 300° C getrocknet, um NH_4NO_3 oder dessen Zersetzungsprodukte wegzutreiben. Diese Temperatur liegt weit unter der Temperatur der Schnell-Rekristallisation des Kupferoxyds und es liegt keine Ursache vor zu glauben, dass das Kupferoxyd nicht sehr fein verteilt gewesen wäre. Alle Röntgenaufnahmen der lange getemperten Substanzen (150 Stunden bei 900° C im Falle $CuO.SiO_2$ und $2CuO.SiO_2$, und 120 Stunden im Falle $CuO.SnO_2$ und $2CuO.SnO_2$) zeigten nur Linien der Komponenten (die SiO_2-Linien ziemlich schwach) und keine Spur neuer Produkte. Selbstverständlich war es nötig, in allen Fällen unter 1000° C zu tempern, weil ja die Zersetzung $CuO > Cu_2O$ oberhalb dieser Temperatur sehr rasch vor sich geht. Im Falle des Gemisches von Kupferoxyd-Titandioxyd war ein Schmelzen bei unterhalb 850° C deutlich zu beobachten, aber es waren keine neuen Linien in den Röntgenfilmen zu finden. Das Gemisch zeigte ein ziemlich tief schmelzendes Eutektikum. Es wäre interessant, dieses System noch eingehender zu untersuchen. Eine käufliche Probe von Kupfertitanat wurde röntgenographisch geprüft und zeigte nur die Linien der Komponenten.

Nun können wir das Verhalten von *Ni*, *Cu*, *Zn* auf Grund der vorliegenden Untersuchungen vergleichen. Eine Zusammenstellung der Resultate ist in Tabelle 16 gegeben.

Tabelle 16. Vergleich von *Ni*, *Cu*, *Zn*.

	Ni^{++}	Cu^{++}	Zn^{++}
Silikat	Ni_2SiO_4, rhombisch. Olivintyp	Keine Reaktion unterhalb 1000°	Zn_2SiO_4, rhomboedrisch. Phenakittyp
Titanat	$NiTiO_3$, rhomboedrisch. Korund-Ilmenittyp. Keine Spur der Orthoverbindung	Keine Reaktion unterhalb 1000°	Zn_2TiO_4, kubisch. Spinelltyp. Keine Spur der Metaverbindung
Stannat	Keine Reaktion	Keine Reaktion unterhalb 1000°	Zn_2SnO_4, kubisch. Spinelltyp. Keine Spur der Metaverbindung

Worin liegen nun die Ursachen dieser Verschiedenheiten? Die folgenden Werte für die Energie, die zur Entfernung der zwei äusseren Elektronen nötig ist, sind von Joos[1]) angegeben worden.

Tabelle 17. Ionisierungsspannung (Volt).

Ni^+	7·64	Ni^{++}	18·2
Cu^+	7·69	Cu^{++}	20·3
Zn^+	9·35	Zn^{++}	17·9

Es ist zu sehen, dass die Bildung des Cu^{++} mehr Arbeit braucht als die des Ni^{++} oder Zn^{++}. Dies kann der Grund sein, warum keine Kupferverbindungen mit den schwachen, in der vorliegenden Untersuchung benutzten Säuren erhalten wurden. Die Verhältnisse $18{\cdot}2/7{\cdot}64 = 2{\cdot}38$ für Ni, $20{\cdot}3/7{\cdot}69 = 2{\cdot}64$ für Cu, $17{\cdot}9/9{\cdot}35 = 1{\cdot}91$ für Zn geben einen Massstab für die Schwierigkeit, die zweiwertigen Ionen dieser Elemente im Vergleich zu den einwertigen Ionen zu bilden. Zink zeigt die grösste Neigung, zweiwertige Ionen zu bilden, Kupfer die kleinste. Zweifellos haben diese Energieverhältnisse einen wichtigen Einfluss auf die Vorgänge bei der Kristallbildung aus diesen Ionen.

In bezug auf die geochemische Verteilung des Nickels, Kupfers und Zinks sind die Resultate dieser Versuche sehr interessant. Obgleich alle drei Elemente bekanntlich als natürliche Sulfide vorkommen, kann man sagen, dass diese Neigung am stärksten im Falle des Kupfers ist, das keine Reaktion mit SiO_2, TiO_2 und SnO_2 zeigt. SiO_2 bildet 59% und TiO_2 1% der gesamten Zusammensetzung der Erdkruste. Kupfer ist ein typisch chalkophiles Element. Andererseits gehen Nickel und Zink leichter in lithophile Verbindungen ein, Nickel tritt besonders in Peridotiten und Gabbros (olivinreichen Gesteinen) auf, Zink ist mehr chalkophil, aber es findet sich in Silicatverbindungen, z. B. in Willemit, und in Amphibolen und Pyroxenen. Ein Fundort dieser Art ist Franklin Furnace, New Jersey U. S. A., wo Hochtemperatur-Metamorphose im Kalk vorliegt. Zink tritt nicht als Vertreter von Mg in Olivin ein. Das einzige, bekannte, kristallisierte Kupfersilicat, Dioptas (CuH_2SiO_4), bildet sich wahrscheinlich bei Anwesenheit von Wasser bei Temperaturen nicht höher als 300° C.

[1]) Joos, Ergebnisse und Anwendung von Spektroskopie (Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 22, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929).

Zusammenfassung.

Die Verbindungen wurden aus den reinen oxydischen Komponenten durch Reaktionen in gepressten Pastillen bei Temperung bei 850° C oder höher hergestellt.

I. Es wurden mit Hilfe der Pulvermethode folgende Resultate erhalten:

Zn_2TiO_4, kubisch, Spinelltyp, $a = 8{\cdot}460 \pm 0{\cdot}005$ Å, $d = 5{\cdot}295$ g/cm³.

Zn_2SnO_4, kubisch, Spinelltyp, $a = 8{\cdot}650 \pm 0{\cdot}005$ Å, $d = 6{\cdot}393$ g/cm³.

Ni_2SiO_4, rhombisch, Olivintyp, $a = 4{\cdot}705 \pm 0{\cdot}005$ Å, $b = 10{\cdot}11 \pm 0{\cdot}01$ Å, $c = 5{\cdot}914 \pm 0{\cdot}005$ Å, $d = 4{\cdot}920$ g/cm³.

$NiTiO_3$, rhomboedrisch, Korund-Ilmenittyp,

$r = 5{\cdot}440 \pm 0{\cdot}004$ Å, $\alpha = 55°\ 0'$,

$c = 13{\cdot}80 \pm 0{\cdot}01$ Å, $a = 5{\cdot}023 \pm 0{\cdot}005$ Å, $\frac{c}{a} = 2{\cdot}748$,

$d = 5{\cdot}075$ g/cm³.

II. Gemische von CuO mit SiO_2, TiO_2 SnO_2 reagierten unter ähnlichen Bedingungen nicht. Es wurde keine Spur von $NiSiO_3$, Ni_2TiO_4, $ZnTiO_3$ oder $ZnSnO_3$ gefunden.

III. Die Wichtigkeit dieser Resultate in bezug auf das geochemische Verhalten der zweiwertigen Metalle Nickel, Kupfer und Zink wird besprochen.

IV. Es wird eine einfache Regel mit Beweis gegeben, betreffend die ganzen Zahlen, die nicht gleich der Summe $h^2 + k^2 + l^2$ in der quadratischen Form für kubische Gitter sind. Alle ganzen Zahlen $X = 4^n(8a + 7)$ werden ausgeschlossen. Auch eine Regel zur Ermittlung aller möglichen Indices entsprechend irgendeiner Summe $h^2 + k^2 + l^2$ für kubische Gitter wird angegeben.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, auf dessen Vorschlag diese Versuche unternommen wurden, sowohl für die freundliche Erlaubnis, die Einrichtungen seines Institutes zu benutzen als auch für das stete Interesse und die Unterstützung während der ganzen Untersuchung meinen besten Dank sagen. Auch Herrn Dr. F. Machatschki bin ich für Rat und freundlichste Hilfe zu Dank verpflichtet. Der John Simon Guggenheim Memorial Foundation habe ich für die Verleihung eines Stipendiums, wodurch mir die Ausführung der vorliegenden Untersuchungen ermöglicht wurde, zu danken.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Mai 1930.

Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls.

Von

Georg-Maria Schwab und Hermann Schultes.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 30.)

Am Beispiel des Zerfalls von Stickoxydul an Metalloxyden und deren Mischungen wird gezeigt, dass neben additiver Wirkung zwei Arten von Verstärkerwirkung auftreten können, eine strukturelle und eine energetische. Durch Beobachtung des Temperaturverlaufs lassen sich beide Mechanismen unterscheiden.

Einleitung.

Schon bald nach der Auffindung der verstärkten Wirksamkeit von Mischkatalysatoren bildete sich [vgl. A. Mittasch[1])] die Anschauung heraus, dass die Rolle des Zuschlags wesentlich in der Erzeugung und nachherigen Erhaltung einer feinen Verteilung des eigentlichen Katalysators (z. B. des Eisens im technischen Ammoniakkatalysator Al_2O_3-Fe) besteht. Röntgenographische Untersuchungen haben diese Ansicht bestätigt. Nach der von H. S. Taylor[2]) begründeten Lehre vom Ablauf der Katalyse an den durch Lage und Energie bevorzugten aktiven Zentren vermehrt also der Verstärker deren Zahl und schützt sie vor der Sinterung bei Gebrauch oder Erhitzung.

Demgegenüber hat Cassel[3]) auf eine ganz andere Deutungsmöglichkeit der Verstärkung hingewiesen, die dahin geht, dass die eine Komponente des Katalysators den einen Ausgangsstoff, die andere den anderen selektiv adsorbiert, und beide Adsorbate dann bei ihrer zweidimensionalen Wärmebewegung (Volmer) in der Korngrenzlinie zusammentreffen und reagieren. Hinshelwood[4]) möchte diesen Effekt von der echten Verstärkung getrennt wissen und meint daher: „Es

---

[1]) A. Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 26. 1926. A. Mittasch und W. Frankenburger, Z. Elektrochem. **35**, 924. 1929. A. Mittasch, Vortrag vor der Bunsengesellschaft 1930. [2]) H. S. Taylor, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 105. 1925. J. physical Chem. **30**, 145. 1926. H. S. Taylor und G. Kistiakowsky, Z. physikal. Ch. **125**, 341. 1927. [3]) H. Cassel, Naturw. **14**, 103. 1926. [4]) C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch von E. Pietsch und G. Wilcke, S. 182. Leipzig 1927.

wäre wünschenswert, Untersuchungen über die Promotorwirkung an Reaktionen anzustellen, die nur in der Zersetzung oder chemischen Umwandlung einer einzigen Substanz bestehen."

Jedoch ist schon von verschiedenen Seiten, bereits von MITTASCH und TAYLOR selbst, darauf hingewiesen worden, dass die spezifische Wirksamkeit der Korngrenzlinien nicht in allen Fällen nur auf dieser Lokalisierung des Zusammentreffens der Komponenten, sondern oft auch auf einer spezifischen Energiewirkung beruhen kann. So hält BURK[1]) auch bei Zersetzungsreaktionen eine selektive Adsorption („multiple Adsorption") der verschiedenen Teile derselben zu spaltenden Molekel an den zwei in der Korngrenze zusammenstossenden Komponenten des Kontakts für möglich und wirksam. In allgemeinerer Form hat WILLSTÄTTER[2]) das Entstehen neuartiger Kraftfelder an den Berührungsstellen chemisch verschiedener Mischungsbestandteile unter dem Namen „Synergie" auch für heterogene Katalysen vermutet. SCHWAB und PIETSCH haben diese energetische Auszeichnung der Korngrenzen als kinetisch zulässig[3]) und als theoretisch und experimentell begründet[4]) erwiesen.

Da nun bei Untersuchung einer Einstoffreaktion im Sinne HINSHELWOODS der CASSEL-Effekt offenbar ausgeschaltet ist, muss eine dann etwa noch auftretende Verstärkung entweder eine strukturelle im Sinne MITTASCHS und TAYLORS oder eine synergetische sein. Wir werden sehen, dass ein weiterer Gesichtspunkt auch diese beiden Mechanismen noch voneinander zu unterscheiden gestattet.

Wir wählten für unseren Zweck die Reaktion

$$N_2O \rightarrow N_2 + {}^1/_2 O_2,$$

die bisher nur an einigen Metallen untersucht wurde, und als Katalysatoren Metalloxyde, da von diesen anzunehmen war, dass sie vom Substrat nicht weiter verändert werden.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach dem dynamischen Verfahren durch Überleiten über den erhitzten Katalysator und Analyse des Endgases bestimmt.

---

[1]) R. BURK, J. physical Chem. **30**, 1134. 1926. **32**, 1628. 1928. [2]) R. WILLSTÄTTER, Österr. Ch. Ztg. **32**, Nr. 13. 1929. Faraday Lecture **1927**. [3]) G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 385. 1928. [4]) G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929.

Vorgereinigtes Stickoxydul wurde einer Stahlflasche A[1]) entnommen und in den Ausfriergefässen B_1 und B_2 mit Sicherheitsmanometer C fraktioniert. Mit dem Reingas (0·5% unkondensierbare Verunreinigungen) wurde ein Gasometer D gefüllt, der gesättigte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit enthielt. Dieser Gasometer besass folgende Einrichtung zur Herstellung konstanter Ausströmungsgeschwindigkeit: Aus einer MARIOTTEschen Flasche E tropfte durch einen Heber (siehe Fig. 1) Kochsalzlösung mit regulierbarer Geschwindigkeit in einen gegen die Luft offenen Zylinder F. Sobald der Niveauunterschied zwischen F und D gerade zur Überwindung der Strömungswiderstände

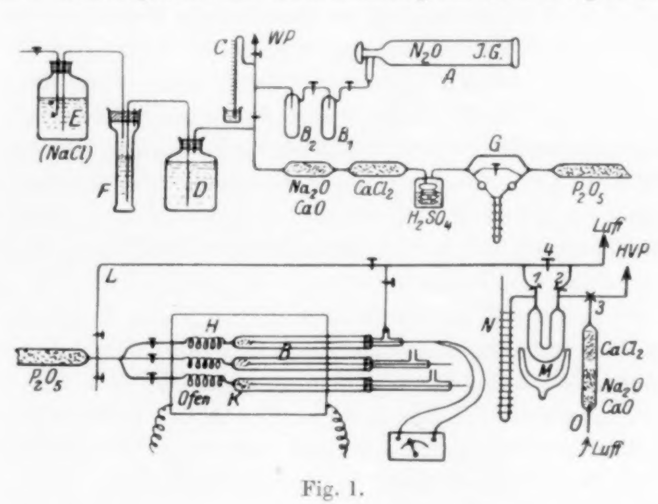


Fig. 1.

in der weiteren Apparatur ausreichte, trat das Gas aus D mit einer der Tropfgeschwindigkeit volumenmässig gleichen Strömungsgeschwindigkeit aus. Es strömte durch ein Rohr mit Natronkalk, eines mit Calciumchlorid und eine Waschflasche mit Schwefelsäure in den RIESENFELDschen Strömungsmesser G, der, mit Schwefelsäure beschickt, bei der durchweg angewandten Geschwindigkeit von 10 cm³/Min. einen Ausschlag von 26 mm zeigte. Nach weiterer Trocknung durch Phosphor-(5)-oxyd trat das Stickoxydul in den elektrischen Ofen H ein, dessen Temperatur von Hand auf $\pm 2°$ konstant erhalten werden konnte. Im Ofen lagen, abwechselnd in den Gasstrom einschaltbar, drei Kontaktröhren J aus Supremaxglas. Dadurch konnten

[1]) Der I. G. Farbenindustrie AG., Werk Höchst, danken wir herzlich für deren Überlassung.

abwechselnd jeweils drei Katalysatoren von genau gleicher thermischer Vorgeschichte vergleichend untersucht werden. Die Röhren bestanden aus einer engen Vorheizspirale und einem etwa 10 mm weiten Teil, der den Kontakt K von 2 cm Schichtdicke und das mit Schutzrohr in ihn eingeführte Thermoelement Cu—Konstantan aufnahm. Jede der drei Kontaktröhren oder die Umleitung L (zur Analyse des Ausgangsgases) konnten an die Analysenapparatur angeschlossen werden.

Das Prinzip der Analyse der erhaltenen Stickoxydul-Stickstoff-Sauerstoffgemische war, das Stickoxydul auszufrieren, die Zersetzungsprodukte abzupumpen und dann den Partialdruck des Stickoxyduls bei 0° C manometrisch zu messen. Zu diesem Zweck wurde das Gemisch durch das zunächst gänzlich auf 0° C gehaltene U-Rohr M mit engen Hälsen etwa 20 Minuten durchgeleitet, nach welcher Zeit seine Zusammensetzung sicher der hinter dem Kontakt gleich war (das Volumen von M betrug etwa 15 cm^3). Dabei waren Hahn 1 und 2 geöffnet, 4 und der Dreiweghahn 3 geschlossen. Dann wurde nach Schliessen von 1 und 2 und Öffnen von 4 (um den Gasstrom am Kontakt nicht zu unterbrechen) M in flüssige Luft[1]) ganz eingetaucht. War das offene Quecksilbermanometer N zur Ruhe gekommen und somit die Kondensation beendet, so wurde M durch Drehen von 3 auf Hochvakuum ausgepumpt. Hiernach wurde M wieder auf 0° C gebracht und nach Verdampfung der sich einstellende Druck an N abgelesen. Vor der nächsten Analyse wurde das U-Rohr wieder auf Hochvakuum gepumpt und Luft bis Atmosphärendruck durch das Natronkalk-Calciumchloridrohr O über 3 eingelassen.

Der Gehalt des Endgases an Stickoxydul, $1-\alpha$, berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$1-\alpha = \frac{p-3\pi}{B}(1{\cdot}02 + 0{\cdot}000071\,p);$$

B ist der Barometerdruck, p_{mm} der abgelesene Druck des Stickoxyduls, $3\pi_{mm}$ der auf 0° C umgerechnete Restdruck, der beim Auspumpen bisweilen in M verblieb. Die Zahlenfaktoren enthalten die Korrektur für den druckvariablen schädlichen Raum des kapillaren Manometers N.

In dieser Weise wurden für jeden Katalysator etwa 10 bis 20 Messungen bei verschiedenen Temperaturen von sehr geringer bis zu fast völliger Zersetzung ausgeführt.

---

[1]) Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen danken wir herzlich für deren Überlassung.

Die Katalysatoren.

Es wurden verwandt: Kupferoxyd (Merck pro analysi), Zinkoxyd (Merck pro analysi), Titanoxyd (Merck), Aluminiumoxyd (Merck, anhydricum purissimum), Magnesiumoxyd (Merck pro analysi), Chrom-(3)-oxyd (anhydricum). Aus diesen Präparaten wurden die Katalysatoren durch Körnen, um einen gleichmässigen Gasdurchtritt zu erreichen, wie folgt hergestellt:

a) Die Reinoxyde. Die pulverförmigen Ausgangsmaterialien wurden mit Wasser oder 25%igem Alkohol zu einer Paste angerührt und diese durch ein blankes Kupferdrahtnetz von etwa 1 mm Maschenweite gedrückt. Nach dem Trocknen konnte das Material vom Drahtnetz in Form kleiner Würstchen von 1 bis 2 mm Länge abgestreift werden, die durch Aussieben vom feinen Pulver getrennt wurden. Die so erhaltenen Katalysatoren wurden für die Vorversuche auf 450° C, für die Hauptversuche teils auf 450°, teils im Stickoxydulstrom auf etwa 650° C mehrere Stunden erhitzt (siehe weiter unten).

b) Die Mischungen. Zum Vergleich mit den Reinoxyden sollten möglichst Mischungen hergestellt werden, deren Oberflächen sich aus den Komponenten in bekanntem Verhältnis zusammensetzen. Dies ist streng nicht ohne Messung der spezifischen Oberflächen erreichbar. Indes ist für die spätere Diskussion in den Hauptpunkten mehr die Reihenfolge wichtig. Um eine Näherung zu gewinnen, wurden die Mischungen nicht nach Gewichten, sondern nach „Schüttvolumina" hergestellt, d. h. die angegebenen Prozentgehalte beziehen sich auf die Verhältnisse der Räume, die die aufgeschütteten pulverförmigen Komponenten im Messzylinder einnahmen. Nach Feststellung der mittleren „Schüttdichten" der Komponenten wurden die Mischungen dann durch Einwägen im entsprechenden Gewichtsverhältnis gewonnen. Die so angesetzten binären Pulvergemische wurden durch eintägiges langsames Umwälzen in verschlossenen Flaschen (um die Oberflächen nicht durch Verreiben zu verändern) durchgemischt und dann in derselben Weise, wie die Reinoxyde, gekörnt und weiterbehandelt („Pulvermischungen"). Zum Vergleich wurden auch „Körnermischungen" aus schon gekörnten Reinoxyden durch leichtes Schütteln hergestellt.

Vorversuche.

Um einen Überblick über das noch unbekannte Gebiet zu gewinnen, wurden zunächst die auf 450° C vorerhitzten Reinoxyde und

ihre hälftigen Pulvermischungen untersucht. Bei diesen ersten Versuchen wurde der Zersetzungsgrad nicht nach der oben angegebenen Methode bestimmt, sondern durch Vergleich des Partialdruckes der Zersetzungsprodukte bei der Temperatur flüssigen Sauerstoffs mit dem einer auf gleiche Temperatur gekühlten Luftfüllung in *M*. Da dieses Verfahren bedeutend ungenauer ist und ausserdem die Katalysatoren nicht völlig stabilisiert waren (siehe weiter unten), so beanspruchen diese Versuche bei weitem nicht die Genauigkeit der später mitzuteilenden. Immerhin geben sie einen ersten Überblick und seien daher im folgenden halbquantitativ mitgeteilt und ausgewertet.

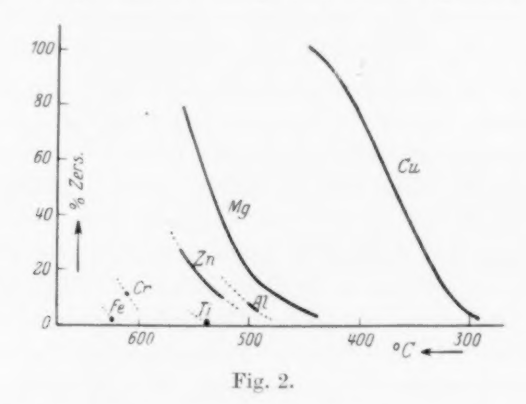


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt für die untersuchten Reinoxyde den Zersetzungsgrad bei 10 cm³/Min. Stickoxydul als Funktion der Temperatur. Die katalytische Wirksamkeit fällt demnach in der Reihenfolge:

$$CuO > MgO > Al_2O_3 > ZnO > TiO_2 > Cr_2O_3 > Fe_2O_3.$$

Kupferoxyd erweist sich als recht überlegener Katalysator schon bei 300° C, während Chrom-(3)-oxyd und interessanterweise Eisen-(3)-oxyd fat gar nicht wirken. Es sei bemerkt, dass der homogene Zerfall nach Hunter[1]) bei etwa 700° merklich wird.

Die Kurven der binären Mischungen seien hier nicht wiedergegeben; sie unterscheiden sich von den nach der Mischungsregel berechneten wie folgt:

Additiv verhalten sich die Gemenge der basischen weissen Oxyde: $MgO-Al_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3$ und $ZnO-MgO$ (letzteres geringe Abschwächung, siehe auch weiter unten). Stark abgeschwächt, bis fast

[1]) M. Hunter, Z. physikal. Ch. **53**, 441. 1905.

zur Wirkung reinen Chromoxyds, sind die Mischungen: $CuO-Cr_2O_3$, $Al_2O_3-Cr_2O_3$ und $MgO-Cr_2O_3$. Die Vermutung, dass hier in der oxydierenden Atmosphäre zerfallenden Stickoxyduls oberflächlich Chromate entstehen, konnte, wenigstens bei der letztgenannten Mischung, analytisch bestätigt werden. Eine Verstärkung zeigt das Gemisch $CuO-Al_2O_3$ und noch wesentlich deutlicher die Mischungen $CuO-ZnO$ und $CuO-MgO$.

Zur Auswertung der Hauptversuche.

Auf Grund der Ergebnisse der Vorversuche wurde beschlossen, nach der genauen Methode die drei Oxyde von Kupfer, Zink und Magnesium sowie je drei ihrer binären Mischungen vom Verhältnis 1:3, 2:2 und 3:1 eingehend zu untersuchen.

Die erhaltenen Kurven sind in ihrem Habitus und fast auch in ihrer Lage übereinstimmend mit denen in Fig. 1: Die dort voll durchgemessene Kurve für Kupferoxyd zeigt z. B. diesen Habitus deutlich. Im unteren Teil der Kurven, bei geringer Zersetzung, also fast unveränderter Konzentration, haben wir eine gegen die Temperaturachse konvexe Krümmung, die dem exponentiellen Temperaturanstieg der Geschwindigkeit entspricht. Bei hohen Umsetzungen, also stark umsatzvariabler Restkonzentration dagegen macht sich der auftretende „Mangel" an Stickoxydul dahin geltend, dass eine Verringerung des Umsatzes (der ja nicht über 100% steigen kann) eintritt und die Kurve deshalb abbiegt und sich asymptotisch 100% nähert. [Das Bild ist ganz analog den bekannten Ausbeutediagrammen für Gasgleichgewichte[1]), bei denen auch der untere Teil der Kurven durch die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts konvex und der obere durch einen Massenwirkungseffekt konkav wird.]

Wenn man, wie zur Verifizierung der ARRHENIUSschen Gleichung üblich, die Geschwindigkeit v bzw. den ihr proportionalen Umsatz $\alpha = \frac{v}{s}$ (s die Strömungsgeschwindigkeit) logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt, wird man nach obigem erwarten, dass der untere Teil der Kurven auf diese Weise zu einer Geraden wird[2]). Fig. 3 zeigt für die Messungen an Kupferoxyd und an Zink-

[1]) Siehe z. B. H. OST, Lehrb. d. chem. Technologie, 13. Aufl., S. 76. Leipzig 1923. [2]) Ein für diese in der physikalischen Chemie so häufige Auftragung geeignetes logarithmisch-hyperbolisches Koordinatenpapier erzeugt auf Veranlassung des einen von uns die Firma Schleicher & Schüll als Nr. 402½. Siehe auch SCHWAB, Z. angew. Ch. **43**, 155. 1930.

oxyd als Beispielen, dass das erfüllt ist. Man könnte nun aus der Lage und Neigung dieses geradlinigen Teils Aktivität und Aktivierungswärme entnehmen.

Um aber die Sicherheit der Auswertung noch etwas zu erhöhen, erscheint es wünschenswert, auch die bei hohem Umsatz gemachten Beobachtungen, die auf dem gekrümmten Ast der logarithmischen

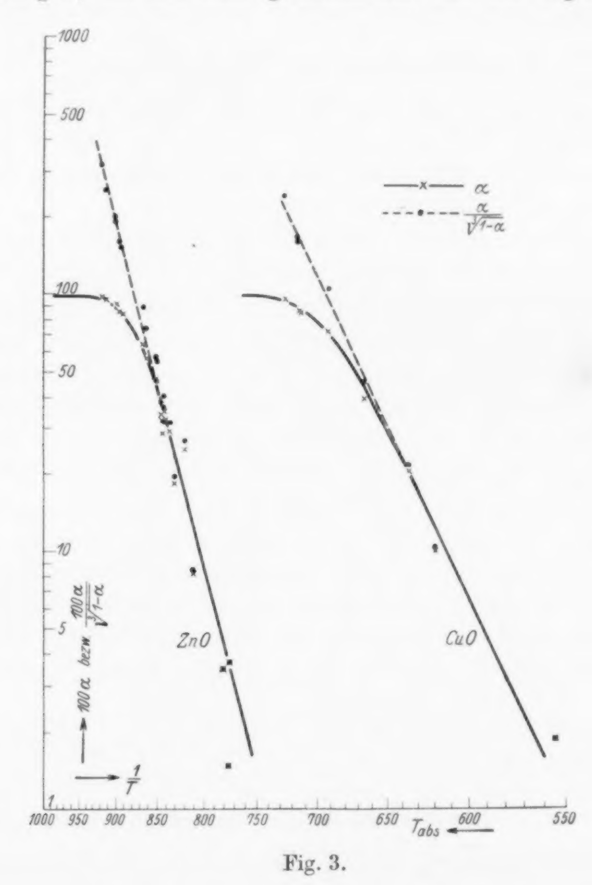


Fig. 3.

Kurven liegen, mit zu verwenden. Zu diesem Zweck müsste man statt der konzentrationsvariablen Geschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstanten in das Diagramm eintragen. Diese müssten nämlich auf der Verlängerung des geradlinigen Astes liegen. Es entsteht also die Aufgabe, aus der Geschwindigkeit die Konstante zu berechnen, d. h. die reaktionskinetische Konzentrationsfunktion zu formulieren.

Es wurde zunächst versucht, diese Funktion durch Konzentrationsvariation bei einer Temperatur direkt zu bestimmen. Da für diesen Zweck die dynamische Methode der statischen bekanntermassen unterlegen ist, führten diese Versuche nicht völlig zum Ziele. Verringert man nämlich die Strömungsgeschwindigkeit des Stickoxyduls wesentlich, so werden die Messfehler zu beträchtlich, steigert man sie, so wird wegen des vermehrten absoluten Umsatzes der Katalysator heiss geblasen. Beim Verdünnen (mit Stickstoff) hinwiederum werden die in der Analyse fassbaren Mengen Stickoxydul zu gering, um genau genug gemessen zu werden. Es konnte daher so nur ermittelt werden, dass die Reaktionsordnung kleiner als Eins ist.

Es wurde darum der Weg beschritten, die Reaktionsordnung aus den Temperaturkurven selbst zu entnehmen, d. h. es wurde diejenige Funktion von α aufgesucht, die es gestattet, den gesamten Verlauf durch eine Gerade darzustellen. Durch Probieren fanden wir, dass der Ausdruck

$$k = \frac{\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}},$$

anstatt α aufgetragen, eine solche „Aufrichtung" des gekrümmten Astes erreicht. In Fig. 3 sind die so umgerechneten Punkte eingetragen. Man sieht, dass für kleine α die Unterschiede verschwinden und dass andererseits jetzt alle Werte auf der verlängerten Geraden liegen. Das gilt nicht nur für die gezeichneten beiden Beispiele, sondern ohne jede systematische Abweichung für die sämtlichen gemessenen 15 Kurven (siehe Fig. 4 bis 8). Aus den so gewonnenen Geraden wurden in der Folge die Aktivitäten und Aktivierungswärmen entnommen. Hierin liegt keine Willkür, denn sowohl die unkorrigierten Umsätze unterhalb etwa 40% als auch die reaktionskinetische Auswertung der grösseren Umsätze allein liefern ja je für sich, wenn auch auf schmälerer Basis, identische Werte.

Die vermutliche physikalische Bedeutung der empirisch gefundenen Interpolationsformel sei noch gestreift. Aus

$$k = \frac{\alpha}{\sqrt[3]{1-\alpha}} \quad \text{oder} \quad k' = \frac{\alpha s}{\sqrt[3]{1-\alpha}} = \frac{v}{\sqrt[3]{1-\alpha}}$$

folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = k' \sqrt[3]{1-\alpha} = k'' \sqrt[3]{[N_2O]}.$$

Damit wird einerseits das Resultat der direkten kinetischen Versuche (Ordnung < 1), andererseits das Zurückbleiben der Geschwindigkeiten bei Stickoxydulmangel in Fig. 3 (Ordnung > 0) dargestellt. Die Abhängigkeit von der Konzentration hat somit die Gestalt der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme. Dass die Geschwindigkeit hier nicht, wie fast immer[1]), durch eine LANGMUIRsche Isotherme mit definiertem Sättigungswert dargestellt wird, ist aus zwei Gründen verständlich. Einmal ist ja $1-\alpha$ nicht streng der durchschnittlichen Konzentration am Reaktionsort proportional, sondern erst der in der allerletzten Katalysatorzone, zum anderen wurde bei der Proportionalsetzung die Dilatation des Gases um maximal ein Drittel seines Endvolumens vernachlässigt. Mit dieser Einschränkung scheint das Resultat darauf hinzudeuten, dass das Substrat hier proportional seiner Adsorptionsdichte an den aktiven Bezirken zerfällt.

In der jetzt gewonnenen Darstellungsweise sollen nun die Messungen an den einzelnen Katalysatoren mitgeteilt und besprochen werden.

Die Reinoxyde.

Fig. 4 zeigt die logarithmischen Geraden für die Oxyde des Kupfers, Zinks und Magnesiums. Die punktierten Geraden beziehen sich auf Präparate, die vor der Messung nur in Luft auf 450° erwärmt worden waren („ungeglüht“), die ausgezogenen auf dieselben Präparate, nachdem sie im Stickoxydulstrom etwa 5 Stunden bei 630° C geglüht worden waren. Für Zinkoxyd ergibt sich kein Unterschied. Das ungeglühte Magnesiumoxyd nimmt anscheinend bei der Temperatursteigerung im Gebrauch an Aktivität zu, um schliesslich bei 630° C diejenige des geglühten Oxyds zu erreichen, die dann beim Abwärtsmessen erhalten bleibt. Eine definierte Aktivierungswärme wird man daher wohl nur dem geglühten Oxyd zuschreiben dürfen. Anders liegen die Verhältnisse beim Kupferoxyd. Da hier selbst die höchste Messtemperatur der grösseren Wirksamkeit halber noch unter beiden Herstellungstemperaturen liegt, sind Aktivität und Aktivierungswärme für das geglühte und das ungeglühte Oxyd sinnvoll und bestimmbar. Man bemerkt, dass die beiden Geraden einander parallel sind, die Sinterung also die Aktivierungswärme der aktiven Zentren nicht verändert, dass die Gerade des geglühten Oxyds aber um 0·16 in dekadischen Logarithmen tiefer liegt, d. h. durch

[1]) Siehe z. B. G.-M. SCHWAB, Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 276. 1928.

Sintern die Aktivität um 31% herabgesetzt worden ist. Im einzelnen haben die Konstanten der Gleichung

$$\ln k = \frac{-q}{RT} + B$$

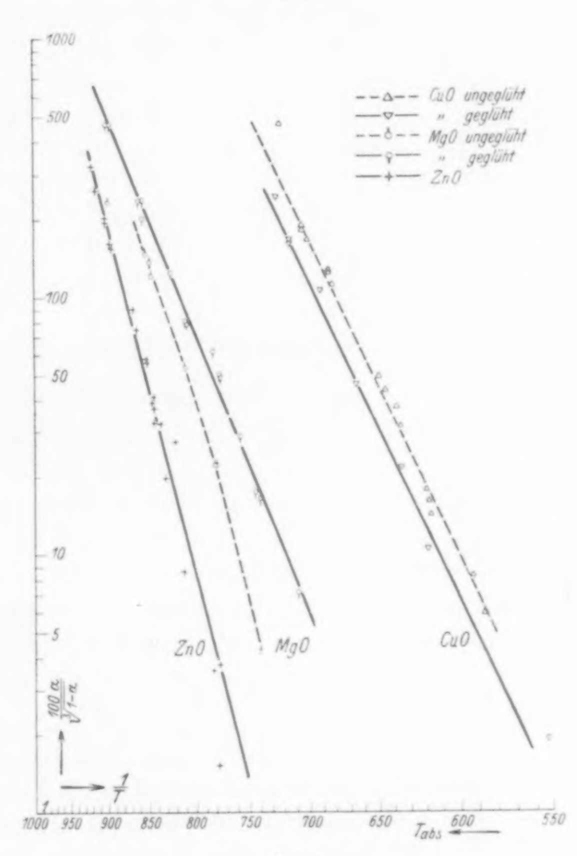


Fig. 4.

folgende Werte (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Katalysator	q (kcal)	B
CuO ungeglüht	24·0	22·5
CuO geglüht	24·0	22·1
MgO „	28·1	22·0
ZnO	44·5	30·3

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Zahlenwerte sei bemerkt: Die Ablesefehler in Druck und Temperatur treten zurück gegenüber den zufälligen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit, der Temperatur und der katalytischen Reaktion selbst. Die Fehlergrenze der Konstanten muss daher aus den Schwankungen der Einzelpunkte um die Ausgleichsgrade bestimmt werden. Als grössten Wert für den mittleren Fehler erhält man so 0·4 kcal für die Aktivierungswärmen und 0·3 für die Aktivitätslogarithmen B. In Anbetracht des nur empirischen Charakters der benutzten Korrekturrechnung möchten wir jedoch den Aktivierungswärmen keine grössere Genauigkeit als ±1 kcal zuschreiben[1]).

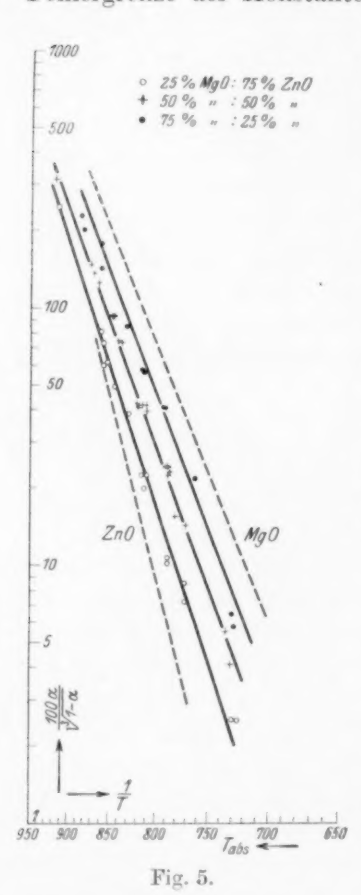


Fig. 5.

Das System Magnesiumoxyd—Zinkoxyd.

Fig. 5 enthält (punktiert) noch einmal die Geraden für geglühtes Magnesiumoxyd und Zinkoxyd und (ausgezogen) diejenigen für die geglühten Pulvermischungen:

25% *MgO*	75% *ZnO*
50% *MgO*	50% *ZnO*
75% *MgO*	25% *ZnO*.

Man sieht, dass die katalytische Wirksamkeit dieser Mischungen sich in der Reihenfolge ihrer Zusammensetzung zwischen die ihrer Komponenten einordnet. Vom Standpunkt der strengen Additivität aus sind für solche Misch-

[1]) Es sei hier bemerkt, dass sich die verlängerten Geraden für Zinkoxyd und Magnesiumoxyd bei etwa 700° C, also nahe bei der Glühtemperatur, schneiden. Das würde der Theorie thermostabiler Aktivität [Cremer und Schwab, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 243. 1929] entsprechen. Jedoch kann auf diese Übereinstimmung, schon wegen des Herausfallens von Kupferoxyd, keinerlei Gewicht gelegt werden, wenn auch das letztere durch ein anderes λ_m [Schwab, Z. physikal. Ch. (B) 5, 406. 1929] bei der Anwesenheit lockerer Elektronen in diesem gefärbten Oxyd an sich deutbar wäre (siehe auch S. 286).

katalysatoren eigentlich keine ganz geraden Linien zu erwarten. Vielmehr sollte z. B. die Linie für das hälftige Gemisch bei tiefen Temperaturen, wo die weniger wirksame Komponente noch nicht merklich in Aktion tritt, parallel und um log 2 verschoben unter der der wirksameren Komponente verlaufen, um erst bei hohen Temperaturen steiler zu werden und schliesslich mit einer zwischen denen der Komponenten liegenden Neigung (Aktivierungswärme) in deren Schnittpunkt einzulaufen. Da aber die so zu erwartenden Krümmungen, wie leicht zu zeigen, sehr gering sind und innerhalb der Messfehler liegen, liefern die durch diese Punktscharen gebildeten Geraden bereits begründete Mittelwerte für die Konstanten q und B im fraglichen Temperaturintervall. Die Werte (ihre Fehlergrenzen siehe oben) sind die folgenden (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Katalysator	q (kcal)	B
25% *MgO*/75% *ZnO*	34·2	24·5
50% *MgO*/50% *ZnO*	31·0	23·0
75% *MgO*/25% *ZnO*	29·6	22·6

Insofern diese Werte der Reihe nach zwischen denen der Komponenten liegen (siehe Tabelle 1), ist die Erwartung der Additivität bestätigt (näheres siehe S. 281f.).

Das System Zinkoxyd—Kupferoxyd.

Fig. 6 enthält (punktiert) wieder die Geraden für Zinkoxyd und geglühtes und ungeglühtes Kupferoxyd. Die ausgezogenen Geraden sind wieder die der geglühten Pulvermischungen:

25% *ZnO* 75% *CuO*
50% *ZnO* 50% *CuO*
75% *ZnO* 25% *CuO*.

Tabelle 3.

Katalysator	q (kcal)	B
25% *ZnO*/75% *CuO*	23·0	21·5
50% *ZnO*/50% *CuO* } 75% *ZnO*/25% *CuO* }	24·4	22·2

Die Punkte für die beiden letztgenannten Mischungen liegen so eng beieinander, dass sie durch eine einzige Gerade wiedergegeben werden. Die Gründe hierfür werden später (S. 282) erörtert. Die Konstanten haben hier die Werte (siehe Tabelle 3).

Die Gerade für die kupferreichste Mischung liegt bereits oberhalb der des geglühten Kupferoxyds, überschreitet also erst recht die Addi-

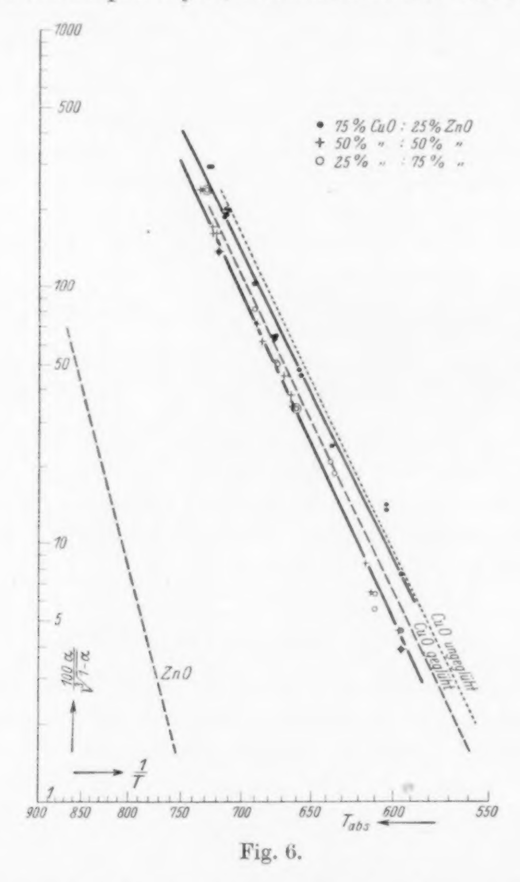


Fig. 6.

tivität, so dass wir hier in Bestätigung der Vorversuche mit einer Verstärkung zu tun haben. Sie zeigt ausserdem eine vielleicht gerade ausserhalb der Fehlergrenzen erniedrigte Aktivierungswärme gegenüber Kupferoxyd. Die beiden anderen Mischungen liegen wieder zwischen den Komponenten (näheres siehe S. 282 f.).

Das System Magnesiumoxyd—Kupferoxyd.

In Fig. 7 sind in derselben Weise wie bei Zinkoxyd—Kupferoxyd wieder die Geraden der Komponenten und die der geglühten Pulvermischungen:

25% *MgO* 75% *CuO*
50% *MgO* 50% *CuO*
75% *MgO* 25% *CuO*

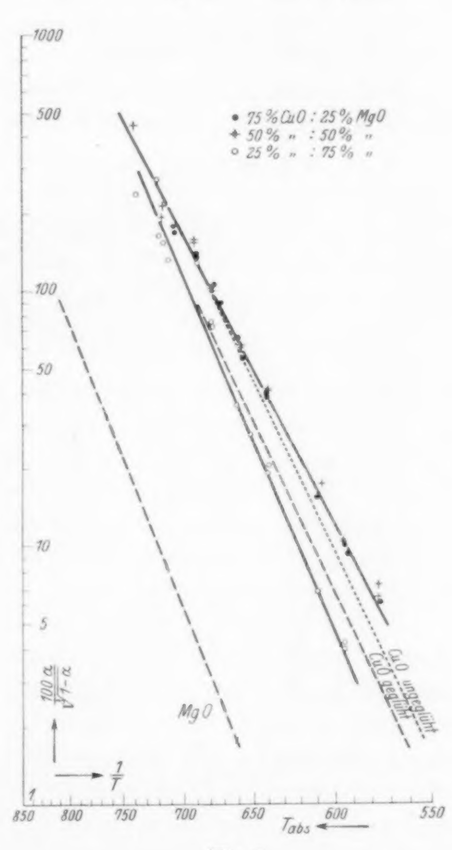


Fig. 7.

eingezeichnet. Die beiden Geraden für die kupferreicheren Mischungen fallen zusammen. Die *q*- und *B*-Werte sind in Tabelle 4 enthalten.

Die Wirksamkeit der beiden kupferreichen Mischungen überschreitet hier sogar die des aktiveren ungeglühten Kupferoxyds, was

wiederum Verstärkung bedeutet. Ihre Aktivierungswärme ist bemerkenswert stark erniedrigt (näheres siehe S. 283 und 286).

Tabelle 4.

Katalysator	q (kcal)	B
25% MgO/75% CuO 50% MgO/50% CuO	21·6	20·7
75% MgO/25% CuO	26·8	24·1

Die Körnermischungen.

Um zu prüfen, ob etwa analog den Beobachtungen BRODES[1]) im homogenen System die gefundenen Verstärkungen dadurch zustande

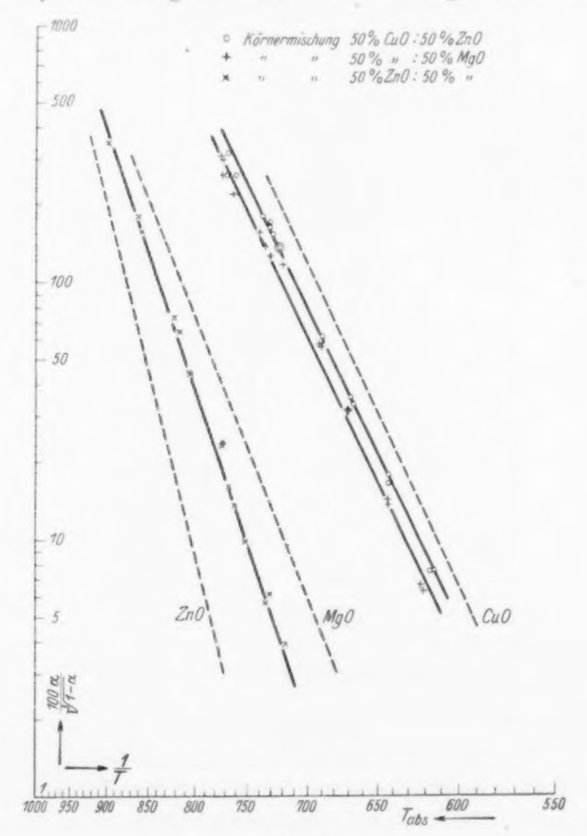


Fig. 8.

[1]) J. BRODE, Z. physikal. Ch. 37, 257. 1901.

kommen, dass z. B. ein am Kupferoxyd entstehender Zwischenstoff nur dann zerfällt, wenn er (über den Gasraum) auf Magnesiumoxyd stösst, oder ob vielmehr eine spezifische Wirkung der Berührungsstellen vorliegt, wurden auch solche Mischungen untersucht, die sicherlich extrem wenig Berührungsstellen besitzen, nämlich Mischungen ganzer Körner der Komponenten, sogenannte Körnermischungen.

Es wurden die drei binären Mischungen der drei Oxyde zu gleichen Schüttvolumenteilen (50%) untersucht. Sie waren gleichfalls bei 630° vorbehandelt. Fig. 8 enthält ihre Geschwindigkeits-Temperatur-Kurven neben denen der geglühten Komponenten. Hier soll auf die Berechnung der mittleren Aktivierungswärmen und Aktivitäten verzichtet werden. Wir beschränken uns auf die Feststellung, dass die Geraden dieser Mischungen im Gegensatz zu den Pulvermischungen mit den berechneten additiven Kurven sehr gut zusammenfallen. Genauer wird dies sogleich in Fig. 9 gezeigt werden.

Aus diesem Ergebnis geht hervor, dass die Verstärkungen an die „direkte" Berührung der Komponenten gebunden sind.

Besprechung der Ergebnisse.

1. Um die Abhängigkeit der Wirkung der Gemische von ihrer Zusammensetzung besser übersehen zu können, sei die Fig. 9 gezeichnet. In ihren drei Teilen ist jeweils Abszisse die Zusammensetzung der Mischung (Oberflächenbruch), Ordinaten sind die Geschwindigkeitskonstanten selbst, also die Numeri der in den Fig. 4 bis 8 eingezeichneten Ordinaten, und zwar bei je drei um je 50° verschiedenen Temperaturen. Sie sind ausgedrückt in der Konstante des jeweils wirksameren Oxyds als Einheit.

In dieser Darstellung drücken die geraden Verbindungslinien der Punkte für die Reinoxyde die berechnete Additivität aus. Wir sehen, dass die Körnermischungen (Kreise) einigermassen auf diesen Linien liegen. (Da festgestellt wurde, dass beim mechanischen Mischen die Zinkoxydkörner etwas mit Kupferoxyd bestäubt werden, ist der kleine Überschuss über die Additivität bei dieser Körnermischung verständlich; die gleichfalls auftretende Bestäubung der Kupferoxydkörner mit dem schlecht katalysierenden Magnesiumoxyd hat naturgemäss keine analoge Wirkung.)

Wenn wir von den Pulvermischungen zunächst das System Zinkoxyd—Magnesiumoxyd betrachten, so zeigt sich, dass die Geschwindigkeit sich bei allen Temperaturen vom Zinkoxyd zum Magne-

siumoxyd monoton ändert. Ob der aus der Figur hervorgehende gelinde Abschwächungseffekt (Zurückbleiben hinter der Additivität) reell ist, kann wegen der Unsicherheit des wahren Oberflächenverhältnisses vielleicht nicht mit Sicherheit entschieden werden. Dagegen geht das Ausbleiben jeglicher Verstärkung natürlich mit voller Bestimmtheit aus den Messungen hervor.

Ein anderes Verhalten zeigt das System Zinkoxyd—Kupferoxyd. Hier ist ein grosser Überschuss über die Additivität und bei grossem Kupfergehalt sogar über das 100 %ige geglühte Kupferoxyd selbst hinaus vorhanden. Über die Natur dieses Verstärkereffekts gibt

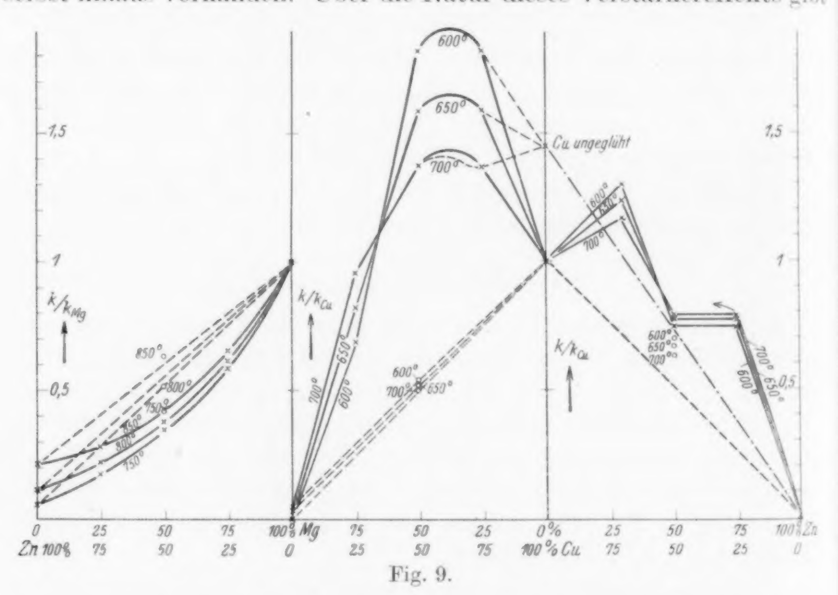


Fig. 9.

vielleicht folgende Tatsache Aufschluss: Bei der Kupferoxydabszisse ist ausser dem Wert Eins für geglühtes Kupferoxyd auch derjenige für ungeglühtes in Einheiten des ersteren (1·45) eingetragen. Die strichpunktierte Gerade zeigt nun, dass die Gemische mit 75 und 50 % Kupferoxyd sich beinahe wie additive Mischungen aus Zinkoxyd und ungesintertem Kupferoxyd verhalten. Bezüglich der herausfallenden Mischung mit 25 % Kupferoxyd zeigte sich beim Zerdrücken, dass diese Körner im Gegensatz zu allen anderen in ihrem Inneren noch zusammenhängende Zinkoxydklümpchen aufwiesen. Dadurch wird die Oberfläche naturgemäss kupferoxydreicher als angegeben, was sich auch in der Farbe bemerkbar macht. Der Punkt muss also wesentlich

nach der Kupferseite gerückt werden und kann recht wohl auch auf die strichpunktierte Gerade fallen.

Der Sinn dieser Erscheinung — Verstärkung gegenüber gesintertem, Additivität gegenüber ungeglühtem Kupferoxyd — besteht offenbar darin, dass der Zuschlag des an sich bei den fraglichen Temperaturen noch nicht selbst katalysierenden Zinkoxyds die Sinterung des Kupferoxyds verhindert, d. h. im Sinne der strukturellen Verstärkung nach MITTASCH, TAYLOR u. a. die Zahl der Aktivzentren des Kupferoxyds vor einer thermischen Verminderung bewahrt.

Demgegenüber weist das Diagramm Magnesiumoxyd—Kupferoxyd zwischen 50 und 75% Kupferoxyd ein hohes Maximum (bis 180% des geglühten Kupferoxyds) auf. Dieses Maximum bleibt auch — wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen — bestehen, wenn wir (punktierte Kurven) die Werte nicht mit geglühtem, sondern mit ungeglühtem Kupferoxyd vergleichen. Ein solches Verhalten kann sichtlich auf keinen Fall mit einer nur strukturellen Verstärkung erklärt werden, wenn es auch wahrscheinlich ist, dass eine solche auch hier auftritt. Diese dürfte ja die Geschwindigkeit am reinen ungeglühten Kupferoxyd nicht einmal erreichen, geschweige denn überschreiten lassen. Wir müssen deshalb in diesem Falle, zum mindesten daneben, einen anderen Effekt, nämlich eine spezifische Wechselwirkung im Sinne der synergetischen Verstärkung annehmen.

2. Wir haben die bisherigen Schlüsse lediglich aus der Betrachtung der isothermen Geschwindigkeits-Zusammensetzungs-Kurven entnommen, wie solche ja von MITTASCH und seinen Mitarbeitern[1]) seit langem mit Erfolg ausgewertet wurden. Es erscheint aber aussichtsreich, ähnlich wie man die Katalyse selbst durch die Veränderungen der Aktivierungswärme zahlenmässig darstellen kann, auch die Verstärkung durch die auftretenden Veränderungen in Aktivität und Aktivierungswärme energetisch schärfer zu kennzeichnen. Unsere Messungen bei verschiedenen Temperaturen liefern uns für unser Beispiel das notwendige Material hierzu, und wir werden sehen, dass auf diesem unabhängigen Wege eine vollständige Bestätigung der soeben aus den Isothermen gezogenen Schlüsse zu erhalten ist.

Der gleiche Gesichtspunkt wurde bereits von BURK[2]) angewandt, um die Synergie durch „multiple Adsorption" für das Katalysatorpaar

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 265. [2]) R. BURK, Pr. Nat. Acad. Washington 14, 601. 1928.

Platin—Wolfram nachzuweisen. Er vermutete eine verstärkende Wirkung der Korngrenzen auf den Ammoniakzerfall deshalb, weil Gründe vorliegen, dass Platin die Wasserstoffatome, Wolfram die Stickstoffatome des Ammoniaks vorwiegend anzieht. Er findet für die gemischte Oberfläche eine Aktivierungswärme von rund 35 kcal, und stellt somit gegenüber den Werten für Wolfram allein von 39 kcal und Platin allein von 140 kcal [HINSHELWOOD und BURK[1])] eine Erniedrigung fest. Wenn auch der Wert für Platin bei Abwesenheit sekundärer Komplikationen sich auf 44 kcal erniedrigt [SCHWAB und SCHMIDT[2])], so bleibt das Resultat innerhalb dieser engeren Grenzen doch bestehen.

Für unseren Fall kann der Verlauf der Aktivierungswärmen, d. h. Temperaturkoeffizienten, zunächst qualitativ aus der relativen Lage der Isothermen verschiedener Temperatur in Fig. 9 ersehen werden. Da die Geschwindigkeitskonstanten stets in Einheiten der des wirksameren Oxyds aufgetragen sind, so liegen die Kurven höherer Temperatur höher als die niedrerer Temperatur, wenn bei der betreffenden Zusammensetzung die Aktivierungswärme des Gemischs grösser als die des wirksameren Reinoxyds ist, und umgekehrt. Unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich folgendes:

Die Temperaturreihenfolge des Zinkoxyds, das eine grössere Aktivierungswärme aufweist als Magnesiumoxyd, wird durch alle Gemische dieser beiden Oxyde stetig beibehalten, d. h. die Aktivierungswärmen an den Mischungen liegen stets zwischen denen der Komponenten, wie es bei angenäherter Additivität auch zu erwarten steht.

Das Analoge gilt auch für die Mischungen Zinkoxyd—Kupferoxyd, solange sie 50% Kupferoxyd nicht überschreiten. Dieses additive Verhalten der Aktivierungswärmen ist ja auch bei struktureller Verstärkung, d. h. Additivität gegenüber ungesintertem Kupferoxyd, immer noch zu verlangen. Bei 75% Kupferoxyd allerdings zeigt sich bereits eine Überschneidung unter Umkehr der Temperaturreihenfolge. In Zusammenhang mit der Tatsache, dass dieses Gemisch die strichpunktierte Gerade der strukturellen Verstärkung auch in den Isothermen ein wenig überschreitet, könnte man daran denken, dass sich doch auch hier eine geringe synergetische Verstärkung überlagert; jedoch sind, wie schon S. 278 betont, beide Effekte so nahe der Fehlergrenze, dass dies mit Sicherheit nicht behauptet werden kann.

[1]) C. N. HINSHELWOOD und R. BURK, J. chem. Soc. London **127**, 1105. 1925.
[2]) G.-M. SCHWAB und H. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 337. 1929.

Sehr deutlich werden dagegen diese Erscheinungen bei Magnesiumoxyd—Kupferoxyd. Während bei 75% *MgO* die hohe Aktivierungswärme und damit die Reihenfolge des Magnesiumoxyds noch beibehalten ist, tritt dann bald (bei 35% *CuO*) eine Überschneidung ein, und in dem scharfen Maximum der Wirkung zeigt sich der Temperaturkoeffizient sehr deutlich kleiner als beim Kupferoxyd. Damit hängt auch zusammen, dass bei höheren Temperaturen das Maximum sich verflacht, d. h. die Verstärkung zurückgeht, weil, wie aus Fig. 7 hervorgeht, dann das steilere Kupferoxyd gegen die flachere Mischung allmählich an Geschwindigkeit aufholt.

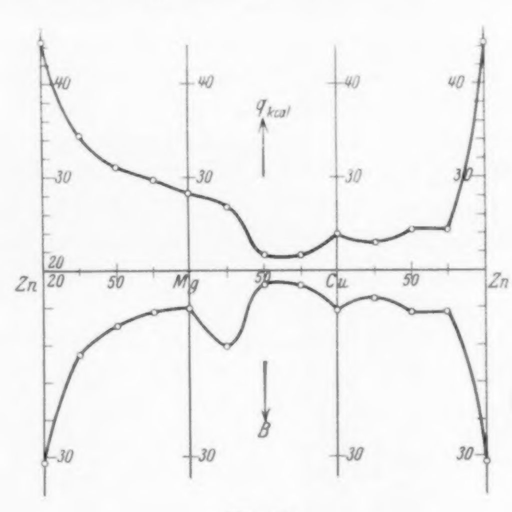


Fig. 10.

Dies sei zur Diskussion der relativen Lage der Isothermen zueinander gesagt. Schärfer gehen die Zusammenhänge zwischen Verstärkungsmechanismus und Aktivierungswärme aus der Fig. 10 hervor, in der die Werte aus Tabelle 1 bis 4 für die Aktivierungswärmen nach oben gegen die Zusammensetzung der Katalysatoren aufgetragen sind. Im System Zinkoxyd—Magnesiumoxyd sehen wir ganz das Verhalten, das bei ungefährer Additivität der Geschwindigkeiten zu erwarten ist: Die Aktivierungswärmen liegen auf einer monotonen Kurve zwischen denen der Komponenten, und näher an der des wirksameren Magnesiumoxyds (siehe S. 277). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch noch die Zinkoxyd—Kupferoxydkatalysatoren. Wenn wir von der, wie gesagt, etwas unsicheren Erniedrigung bei 25% *ZnO* absehen, bleibt

auch hier der Wert der wirksameren Komponente fast erhalten, und zwar genauer als im vorigen Beispiel, weil der Unterschied in den Wirksamkeiten der Reinoxyde grösser ist. Es wird eben hier praktisch nur die Katalyse an dem vor Sinterung bewahrten Kupferoxyd gemessen. Hingegen ist die Erniedrigung der Aktivierungswärme im Gebiet des Maximums der Geschwindigkeit bei dem System Kupferoxyd—Magnesiumoxyd sehr deutlich erkennbar und von den beiden anderen Fällen scharf unterschieden. Sie beträgt (siehe Tabelle 1 und 4) 2·4 kcal. Hier ist also tatsächlich ein neuer Katalysator entstanden, der auch gegenüber Kupferoxyd noch als solcher wirkt, d. h. einen Reaktionsweg über einen niedrigeren „Energieberg" eröffnet. Als Ort dieses Reaktionsweges wird man nur die Korngrenzlinien zwischen beiden Komponenten ansehen können, die (Desorptionserleichterung kommt hier wegen fehlender Hemmung nicht in Frage) eine spezifische Feldwirkung auf adlineiertes Stickoxydul ausüben.

Die Erwartung, bei der Einstoffreaktion aus dem Studium der Aktivierungswärmen und ihrer Veränderlichkeit Aufschlüsse über die verschiedene Natur der Verstärkereffekte zu erhalten, scheint sich also durch die Übereinstimmung der so erhaltenen Ergebnisse mit denen isothermer Betrachtung bestätigt zu haben.

3. Eine solche Übereinstimmung der Aussagen von Isotherme und kinetischer Isochore wäre natürlich bei einer regellosen Veränderlichkeit der Aktivitäten von Kontakt zu Kontakt nicht möglich. Aus dem unteren Teil der Fig. 10, in dem nach unten die B-Konstanten, also die natürlichen Logarithmen der Aktivität, gegen die Zusammensetzung aufgetragen sind, geht jedoch hervor, dass deren Gang dem der Aktivierungswärmen äusserst ähnlich ist. Dies ist ein neuer Fall einer hierüber von Cremer[1]) kürzlich an zwei anderen Reaktionen gefundenen Regel. Es liegt innerhalb des Rahmens dieser Regel, dass, wie in den Fig. 4 bis 8 gefunden, die flacheren Geraden immer über den steileren liegen, was eben eine Verstärkung der Geschwindigkeit bei Verringerung der Aktivierungswärme gewährleistet. Die quantitative Beziehung eines gemeinsamen Schnittpunkts aller Geraden, wie sie von Cremer und Schwab[2]) aufgestellt wurde, gilt jedoch hier nicht, wohl weil wir es nicht mit thermostabilen Oberflächen zu tun haben[3]). Immerhin sind auch hier stets die energiereichsten Zentren

[1]) E. Cremer, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 231. 1929. [2]) E. Cremer und G.-M. Schwab, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 243. 1929. G.-M. Schwab, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 406. 1929. [3]) Siehe auch Anm. 1, S. 276.

mit kleinster Aktivierungswärme gleichzeitig die seltensten. Das ist in Übereinstimmung mit einer Ableitung CONSTABLES[1]), wonach eine derartige Energieverteilung, freilich ohne direkten Zusammenhang mit der Glühtemperatur, auch bei nicht im Gleichgewicht befindlichen Oberflächen möglich ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, in der nach der Strömungsmethode der Zerfall von Stickoxydul an verschiedenen Metalloxyden bei variierter Temperatur gemessen wird. Ihre Mischungen verhalten sich teils additiv, teils verstärkend. Chrom-(3)-oxyd wirkt vergiftend.

2. Es werden genauere Messungen an den Oxyden des Kupfers, Magnesiums und Zinks und binären Mischungen daraus ausgeführt. Diese ergeben:

a) Stickoxydul zerfällt wahrscheinlich proportional seiner Konzentration in einer mittelstark adsorbierten Schicht.

b) Durch Glühen wird die Aktivität des Kupferoxyds ohne Veränderung der Aktivierungswärme herabgesetzt. Die Geschwindigkeit sinkt in der Reihe: $CuO - MgO - ZnO$.

c) In Mischungen aus Zinkoxyd und Magnesiumoxyd ändern sich die Geschwindigkeit und die Aktivierungswärme monoton von einer Komponente zur anderen (Additivität).

d) In geglühten Mischungen aus Zinkoxyd und Kupferoxyd steigt die Geschwindigkeit mit steigendem Kupferoxydgehalt derart an, dass sie verstärkt ist bezogen auf geglühtes, aber etwa additiv bezogen auf ungeglühtes Kupferoxyd (Sinterungsverhinderung, strukturelle Verstärkung). In Übereinstimmung damit verhält sich die Aktivierungswärme analog zu c).

e) Geglühte Mischungen aus Kupferoxyd und Magnesiumoxyd zeigen ein scharfes Maximum der Wirkung, auch gegenüber ungeglühtem Kupferoxyd. Im Maximum ist die Aktivierungswärme merklich kleiner als die beider Komponenten. Daraus ist auf eine energetische Auszeichnung der Korngrenzen (synergetische Verstärkung) zu schliessen.

f) Die Logarithmen der Aktivitäten zeigen einen sehr ähnlichen Gang wie die Aktivierungswärmen. Dies lässt sich theoretisch verständlich machen.

---

[1]) H. CONSTABLE, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 355. 1925.

3. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit können demnach die verschiedenen Arten der Verstärkerwirkung voneinander unterschieden werden.

Herr Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland als Direktor des Laboratoriums, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Höllriegelskreuth, die I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, die Münchener Universitätsgesellschaft und die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben die Durchführung dieser Untersuchung durch freundliche Zuwendung von Mitteln, Materialien und Apparaten ermöglicht und unterstützt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen Genannten hierfür an dieser Stelle herzlichst zu danken.

München, Chem. Laborat. der Bayer. Akad. der Wissensch.
Juni 1930.

Über die Lichtabsorption der Erdalkalihalogenide in wässerigen Lösungen.

Von

Hugh Diamond und Hans Fromherz.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 30.)

Es wurden die Absorptionskurven der Erdalkalihalogenide in wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration zwischen Sättigung und grosser Verdünnung durchgemessen. Es wurde hierbei analog wie bei den Alkalihalogeniden in einer früheren Arbeit 1. geprüft, ob die von verschiedenen Autoren im Gebiet >250 mμ gefundenen Absorptionsmaxima den reinen Salzen zukommen oder von Verunreinigungen herrühren. Es wurde 2. systematisch die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption und 3. die Veränderung der Jodidbande in Gegenwart von Fremdionen untersucht. Hieran wurden einige Bemerkungen zur Frage der Assoziation der Alkali- und Erdalkalihalogenide in wässeriger Lösung angeschlossen.

I. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung einer früheren Arbeit[1]) über die Lichtabsorption von Alkalihalogenidlösungen dar. Es konnten daselbst systematische Veränderungen der Absorption der Alkalihalogenide in Abhängigkeit von der Konzentration der beteiligten Ionen und in Abhängigkeit von nicht absorbierenden Fremdionen festgestellt werden. Dabei hatte es sich gezeigt, dass eine spezifische Wirkung nur den Anionen zukommt, dass dagegen die Alkaliionen anscheinend keinen merklichen individuellen Einfluss haben. Es lag daher nahe, die Untersuchung auch auf Lösungen der Halogenide mit zweiwertigem Kation, insbesondere auf die der Erdalkalihalogenide auszudehnen.

Über quantitative Messungen der Erdalkalihalogenide im entfernteren Ultraviolett liegt bisher nur eine Untersuchung von Scheibe[2]) vor. Er konnte zeigen, dass in dem Intervall von grosser Verdünnung bis zu mässigen Konzentrationen die Absorptionskurven von MgJ_2 und SrJ_2 in wässeriger Lösung mit den Absorptionskurven von LiJ

[1]) H. Fromherz und W. Menschick, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 439. 1930. Im folgenden zitiert als (II). [2]) G. Scheibe, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928.

und NaJ übereinstimmen, d. h. dass in diesem Intervall die Absorption des J^--Ions unabhängig vom Kation ist.

Im Gebiet >250 mμ wurden die Absorptionskurven der Erdalkalihalogenide von verschiedenen Forschern untersucht, nämlich von Pool[1]), Getman[2]), Viterbi[3]) und v. Koczkás[4]). Danach sollen in den Absorptionskurven gewisse, für die verschiedenen Erdalkalihalogenide spezifische Maxima, allerdings nur von geringer Höhe, vorkommen, in gleicher Weise, wie solche von verschiedenen Autoren bei den Alkalihalogeniden gefunden wurden[5]). Nun hatte unsere Untersuchung über die Alkalihalogenide[6]) ergeben, dass diese Maxima im Gebiet >250 mμ auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Deshalb wurden auch bei den Erdalkalihalogeniden die betreffenden Maxima auf ihre Zugehörigkeit zu den reinen Salzen geprüft.

Zur Untersuchung kamen die Lösungen folgender Salze: $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$; $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$; MgJ_2, CaJ_2, SrJ_2, BaJ_2.

II. Herstellung der Salze und Lösungen.

Chloride. $MgCl_2$, $CaCl_2$: Mercks garantiert reine Reagentien.

$SrCl_2$ konnte als reines, wasserfreies Salz von früheren refraktometrischen Messungen übernommen werden, welche P. Wulff und A. Heigl im hiesigen Laboratorium ausgeführt haben[7]).

$BaCl_2$: de Haëns garantiert reines Reagens.

Diese Salze wurden ohne weitere Reinigung zur Herstellung der Lösungen verwendet.

Bromide. $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$. Aus den zu den Messungen verwendeten Erdalkalichloridlösungen wurden mit Na_2CO_3 (de Haëns reines Reagens) die entsprechenden Carbonate ausgefällt und bis zum Verschwinden der Chloridreaktion mit Wasser ausgewaschen. Die Carbonate wurden mit soviel konzentrierter HBr (Mercks garantiert reines Reagens) versetzt, dass nach der Beendigung der Reaktion noch ein Rest von Carbonat als Bodenkörper übrig blieb. Die noch gelöste Kohlensäure wurde im Vakuum ausgetrieben; hernach wurden die Bromidlösungen filtriert und eingedampft, die Bromide dreimal aus Wasser umkristallisiert.

---

[1]) G. M. Pool, Z. Physik **29**, 311. 1924. [2]) F. H. Getman, J. physical. Chem. **29**, 853. 1925. [3]) E. Viterbi, Gazz. **57**, 615. 1927. [4]) J. v. Koczkás, Z. Physik **59**, 274. 1930. **61**, 545. 1930. [5]) Literaturangaben vgl. (II) S. 442. [6]) Vgl. (II) S. 461. [7]) Vgl. Dissertation von A. Heigl, München 1929.

Jodide. Die Erdalkalicarbonate wurden, wie oben für die Herstellung der Bromide beschrieben ist, in konzentrierter HJ gelöst und filtriert; die Jodide wurden mehrmals umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und gut abgesaugt. Die letzten Spuren von Alkohol wurden im Vakuum entfernt. Die verwendete Jodwasserstofflösung wurde in gleicher Weise hergestellt, wie in der früheren Arbeit[1]) beschrieben wurde.

Lösungen. Für die Absorptionsmessungen wurden die Chloride und Bromide in möglichst wenig doppelt destilliertem Wasser gelöst und durch kurzes Evakuieren entgast. Die molare Konzentration der Lösungen wurde nachträglich bestimmt durch gravimetrische Halogenidanalyse einer abgewogenen Menge Lösung und Dichtebestimmung bei der während der Messung herrschenden Temperatur von 20° bis 21° C[2]).

Die Jodidlösungen wurden in ähnlicher Weise hergestellt wie diejenigen der Chloride und der Bromide; sie mussten ausserdem noch zur Beseitigung der letzten Reste von störendem J_3^- in Gegenwart von Platinmohr katalytisch hydriert werden, wie es früher[3]) beschrieben wurde. Die Konzentrationen wurden titrimetrisch nach den Angaben von Kolthoff[4]) (KJO_3-Methode) ermittelt.

Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierten Urlösungen volumetrisch hergestellt.

Die Konzentration der Jodide in den Mischlösungen: Jodid mit Chlorid bzw. mit Fluorid oder mit $MgSO_4$ wurde nur angenähert bestimmt durch Abwägen kleiner Mengen von reinem (aber nicht ganz trockenem) KJ[5]) und Lösen desselben in den entsprechenden Halogenidlösungen im Messkolben. Eine genaue Konzentrationsbestimmung war für die betreffenden Messungen (vgl. S. 310) nicht erforderlich.

III. Messungen.

a) Vorbemerkungen.

Für die Absorptionsmessungen wurde die in früheren Arbeiten[6]) beschriebene Anordnung verwendet. Der Extinktionskoeffizient k ist

[1]) (II), S. 444. [2]) Für die Konzentrationsberechnung vgl. H. Fromherz und W. Menschick, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929, S. 11. Diese Arbeit ist im folgenden mit (I) zitiert. [3]) (I), S. 9. [4]) J. M. Kolthoff, Die Massanalyse, II, S. 366. Berlin 1927. [5]) Für die Herstellung vgl. (I), S. 9. [6]) H. Fromherz, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 301. 1928, (I), S. 6.

definiert durch das BEER-LAMBERTsche Gesetz in der Form $\frac{J}{J_0} = 10^{-kcd}$; c = Konzentration in Äquivalent/Liter, d = Schichtdicke in Zentimeter. Die Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten beträgt etwa 2 bis 4%.

In der Tabelle 1 sind die Konzentrationen der untersuchten Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Salz	Konzentration	Graphisch dargestellt in
$MgCl_2$	a) 8·207 Äquivalent/Liter	Fig. 1
$MgCl_2$	b) 0·00883 „	„ 1
$MgBr_2$	a) 5·263 „	„ 1
$MgBr_2$	b) 2·865 „	„ 1
MgJ_2	a) 6·353 „	„ 1
MgJ_2	b) 2·531 „	„ 1
MgJ_2	c) 0·807 „	„ 1
MgJ_2	d) 0·0807 „	„ 1
$CaCl_2$	a) 10·468 „	„ 2
$CaCl_2$	b) 3·434 „	„ 2
$CaCl_2$	c) 1·293 „	„ 2
$CaCl_2$	d) 0·507 „	„ 2
$CaCl_2$	e) 0·0247 „	„ 2
$CaBr_2$	a) 6·974 „	„ 2
$CaBr_2$	b) 5·047 „	„ 2
$CaBr_2$	c) 2·253 „	„ 2
$CaBr_2$	d) 0·355 „	„ 2
$CaBr_2$	e) 0·0692 „	„ 2
CaJ_2	a) 6·750 „	„ 2
CaJ_2	b) 3·375 „	„ 2
CaJ_2	c) 1·215 „	„ 2
CaJ_2	d) 0·122 „	„ 2
$SrCl_2$	a) 5·951 „	„ 3
$SrCl_2$	b) 0·059 „	„ 3
$SrBr_2$	3·591 „	„ 3
SrJ_2	a) 7·316 „	„ 3
SrJ_2	b) 1·463 „	„ 3
$BaCl_2$	a) 3·037 „	„ 4
$BaCl_2$	b) 0·0302 „	„ 4
$BaBr_2$	3·797 „	„ 4
BaJ_2	a) 6·663 „	„ 4
BaJ_2	b) 1·066 „	„ 4

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Salz	Konzentration	Graphisch dargestellt in
	Mischlösungen mit Jodid	
$MgCl_2$	a) Cl 8·207 Äquivalent/Liter J 0·0311 „	Fig. 5
$MgCl_2$	b) Cl 3·876 „ J 0·0117 „	
$CaCl_2$	a) Cl 10·466 „ J 0·0108 „	
$CaCl_2$	b) Cl 5·233 „ J 0·0054 „	
$SrCl_2$	Cl 5·951 „ J 0·0178 „	
$BaCl_2$	Cl 3·039 „ J 0·0128 „	
KF	a) F 6·478 „ J 0·0112 „	Fig. 5
KF	b) F 2·591 „ J 0·0149 „	
KF	c) F 1·296 „ J 0·0113 „	
$MgSO_4$	a) 5·35 „	
$MgSO_4$	b) $MgSO_4$ 5·35 „ KJ 0·00660 „	Fig. 5
$MgSO_4$	c) $MgSO_4$ 2·711 „ KJ 0·00334 „	

b) Die schwachen Absorptionsbanden im näheren Ultraviolett.

In den Kurven der Fig. 1 bis 4 sind im näheren Ultraviolett teils niedrige Maxima, teils Wendepunkte zu erkennen, die auf eine kleine Nebenbande hindeuten. Sie sind der Lage und Höhe nach zusammen mit den von anderen Autoren (vgl. S. 290) gefundenen in Tabelle 2 verzeichnet[1]).

Mit Ausnahme von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ (vgl. jedoch Anmerkung 1, S. 299) besitzen die von uns gemessenen Salze schwache selektive Banden im näheren Ultraviolett, von ungefähr der gleichen Lage und Stärke wie ein Teil der Alkalihalogenide[2]), nämlich etwa $^1/_{100000}$ der Stärke der hohen Banden im entfernteren Ultraviolett.

[1]) Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für k sind auf ein Mol des Salzes bezogen; sie mussten also für die Tabelle 2 durch 2 dividiert werden, da bei uns die Konzentrationen wegen der Vergleichsmöglichkeit mit den Alkalihalogeniden in Äquivalent/Liter angegeben wurden.

[2]) Vgl. (II), S. 450.

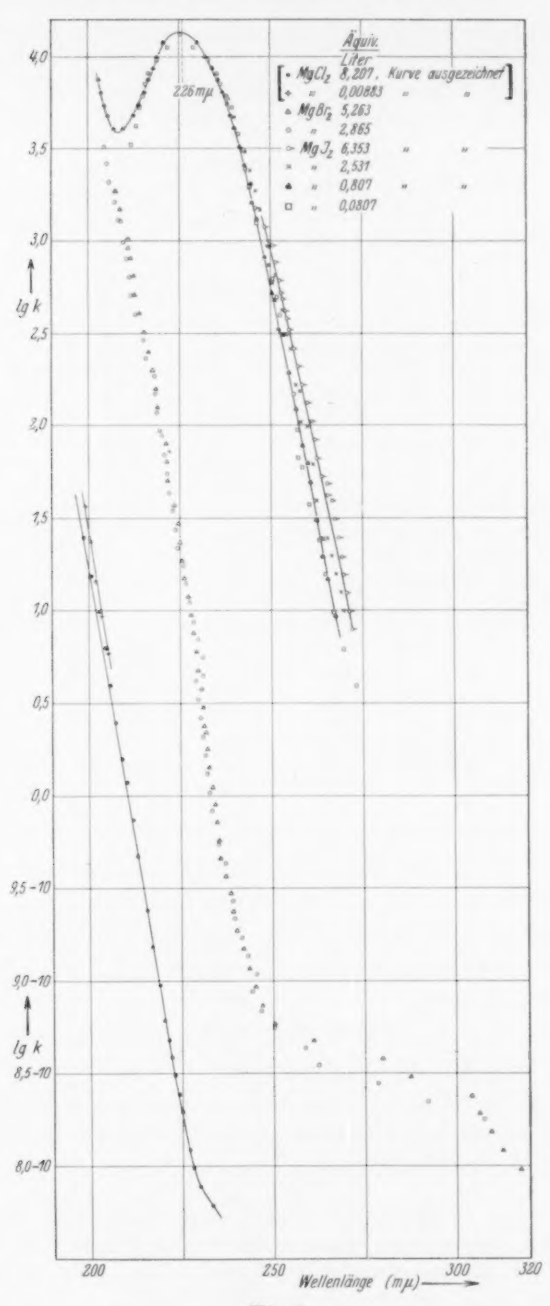

Äquiv. / Liter
MgCl2 8,207, Kurve ausgezeichnet
" 0,00883 " "
MgBr2 5,263
" 2,865
MgJ2 6,353 " "
" 2,531
" 0,807 " "
" 0,0807
226 mμ
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
9,5-10
9,0-10
8,5-10
8,0-10
lg k
lg k
200
250
300
320
Wellenlänge (mμ)

Fig. 1.

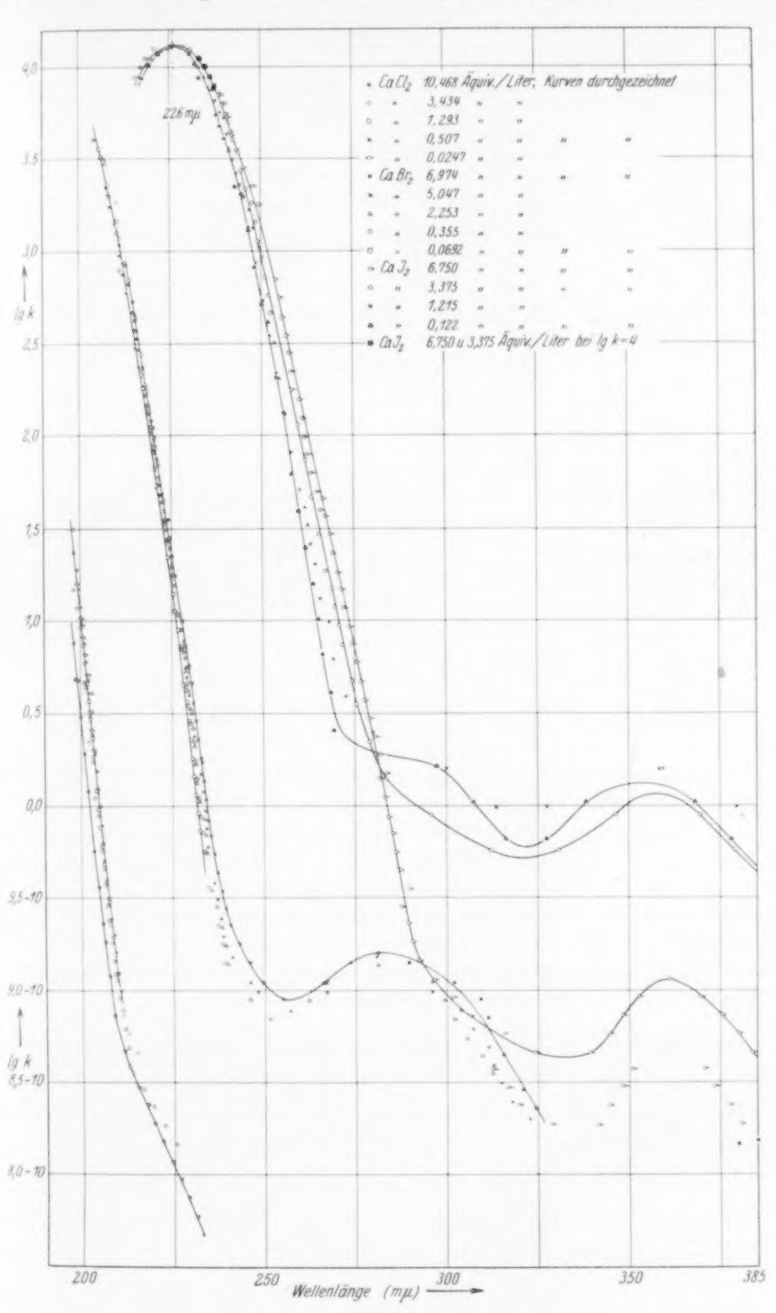

4,0
3,5
3,0
lg k
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
9,5-10
9,0-10
lg k
8,5-10
8,0-10
226 mμ
• CaCl2 10,468 Äquiv./Liter, Kurven durchgezeichnet
" 3,434 " "
" 1,293 " "
" 0,507 " " " "
" 0,0247 " "
• CaBr2 6,974 " " " "
" 5,047 " "
" 2,253 " "
" 0,355 " "
" 0,0692 " " " "
CaJ2 6,750 " " " "
" 3,375 " " " "
" 1,215 " "
" 0,122 " " " "
• CaJ2 6,750 u 3,375 Äquiv./Liter bei lg k=4
200
250
300
350
385
Wellenlänge (mμ)

Fig. 2.

Tabelle 2.

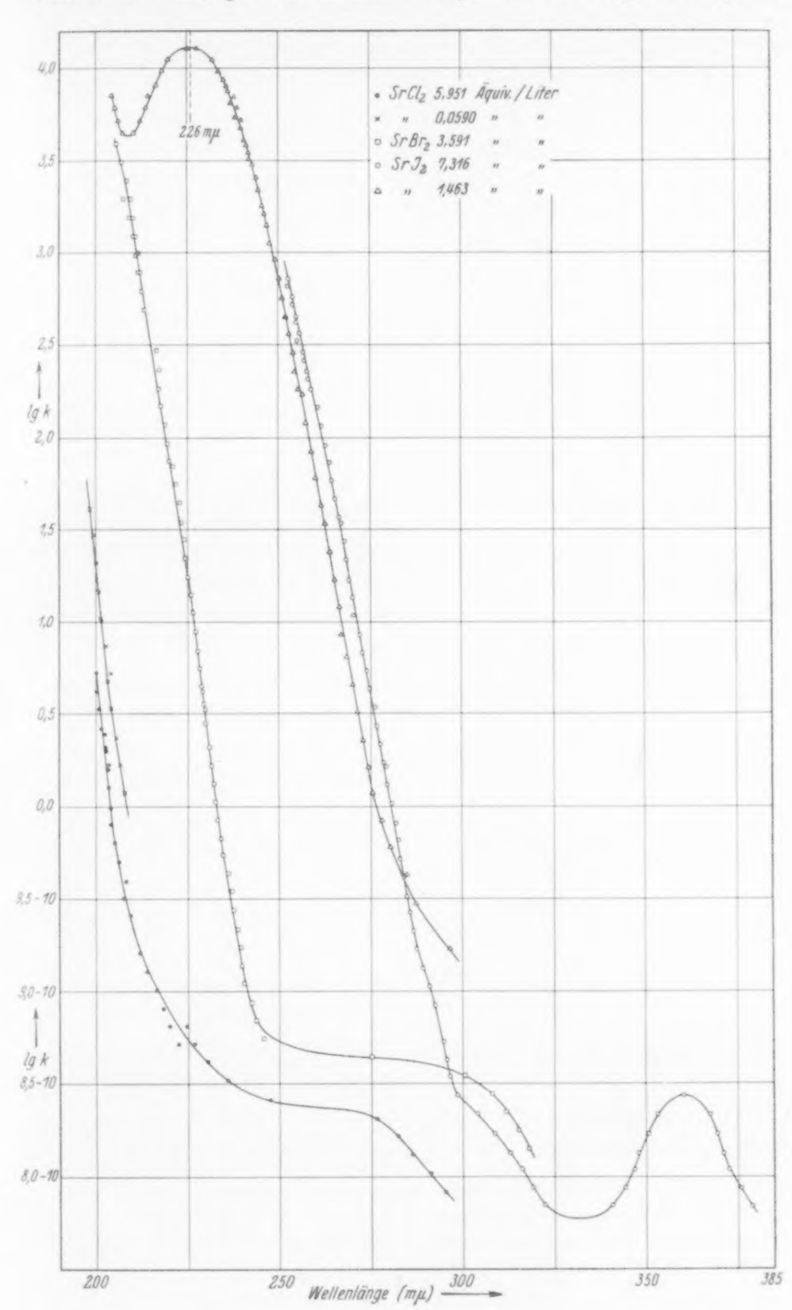
Salz	Unsere Werte		Pool		Getman		Viterbi		v. Koczk…	
	λ_{max} in mμ	log k_{max}	λ_{max}	log k_{max}	λ_{max}	log k_{max}	λ_{max}	log k_{max}	λ_{max}	log…
$MgCl_2$	kein Maximum		270	8·15—10	274	8·4—10	—	—	275	8·7–
$CaCl_2$	kein Maximum		270	7·9—10	270	8·2—10	271·5	8·02—10	269·5	8·3–
$SrCl_2$	Wendepunkt bei 270	8·4—10	272	7·85—10	270	8·45—10	266·5	8·01—10	270	8·5–
$BaCl_2$	265	8·7—10	258	8·0—10	bei 265 mμ ist log k 8·8—10		262·5	8·98—10	269	8·7–
$MgBr_2$	280	8·6—10								
$CaBr_2$	281	9·15—10								
$SrBr_2$	Wendepunkt bei 275	8·65—10								
$BaBr_2$	301	8·7—10								
MgJ_2	nicht sehr tief gemessen									
CaJ_2	360	8·7—10 bis +0·15								
SrJ_2	360	8·45—10								
BaJ_2	nicht sehr tief gemessen									

Da nach unseren früheren Ausführungen[1]) die höchsten Extinktionsmaxima anorganischer und organischer Verbindungen in der Regel bei log $k \approx 4$ liegen, so deutet ein Maximum von der Höhe log $k = -2$ bis -1 darauf hin, dass unsere Salze mit $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ Promille eines fremden Stoffs verunreinigt sind. Derartig geringe Verunreinigungen lassen sich natürlich auch bei sorgfältiger Anwendung der üblichen Reinigungsmethoden nicht ausschalten, wenn man nicht die Art der Verunreinigung kennt. Es geht daher auch nicht an, bei einer solchen Empfindlichkeit der Methode, aus dem Auftreten derartig kleiner Maxima Rückschlüsse auf Eigenschaften der untersuchten Substanz zu ziehen.

Die Bande der Jodide bei etwa 360 mμ gehört, wie schon anlässlich der Messung der Alkalihalogenide gezeigt wurde[2]), dem J_3^--Ion an, das durch Oxydation der Lösung bei Gegenwart von Spuren von Sauerstoff entsteht.

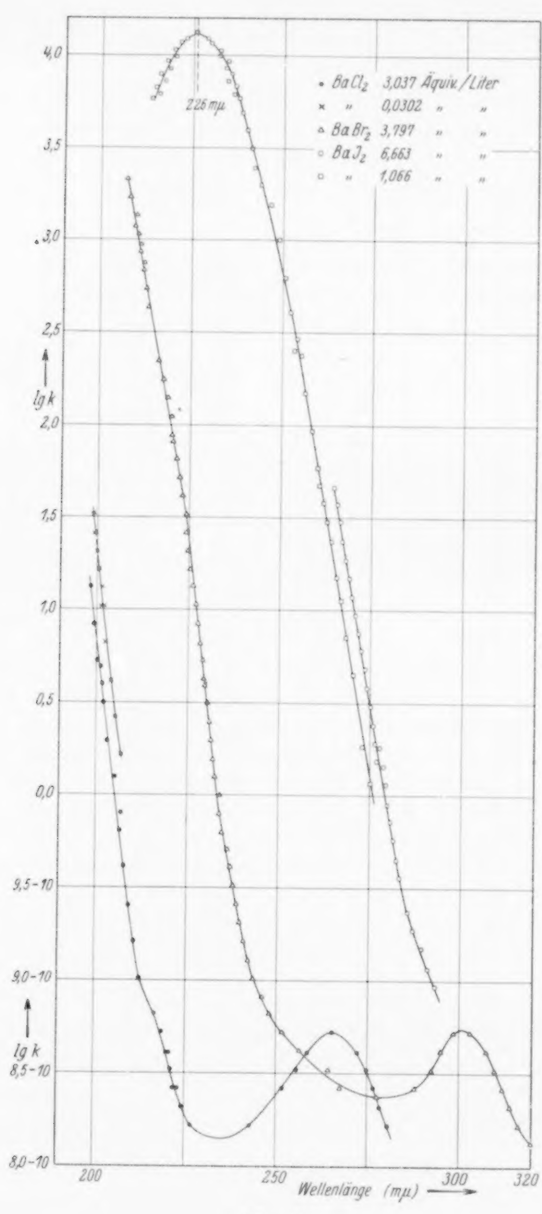
Über die Herkunft der niedrigen Banden bei den Bromiden lässt sich nichts aussagen. Vom Br_3^--Ion dürften dieselben nicht herrühren, da dessen Maximum nach Job[3]) nicht bei 280 mμ, sondern bei 264 mμ

[1]) Vgl. (I), S. 36. [2]) Vgl. (II), S. 452. [3]) P. Job, Ann. Chim. **9**, 145. 1928.



4,0
3,5
3,0
2,5
lg k
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
9,5 - 10
9,0 - 10
lg k
8,5 - 10
8,0 - 10
226 mμ
• SrCl₂ 5,951 Äquiv. / Liter
× " 0,0590 " "
○ SrBr₂ 3,591 " "
○ SrJ₂ 7,316 " "
△ " 1,463 " "
200
250
300
350
385
Wellenlänge (mμ)

Fig. 3.



226 mμ
• BaCl2 3,037 Äquiv./Liter
× " 0,0302 " "
△ BaBr2 3,797 " "
○ BaJ2 6,663 " "
□ " 1,066 " "
4,0
3,5
3,0
2,5
lg k
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
9,5-10
9,0-10
lg k
8,5-10
8,0-10
200
250
300
320
Wellenlänge (mμ)

Fig. 4.

liegen soll. Um zu prüfen, ob vielleicht irgendein Assoziationsprodukt der Erdalkalibromide für die Banden verantwortlich ist, wurde die Bande von $CaBr_2$-Lösung bei verschiedenen Konzentrationen (6·974, 5·047, 2·253 norm.) gemessen, ohne dass jedoch eine wesentliche Veränderung in der Höhe der Bande festgestellt werden konnte (vgl. Fig. 2). Wäre die Bande auf ein Assoziationsprodukt zurückzuführen, so wäre eine starke Abhängigkeit der Bandenhöhe von der Konzentration zu erwarten. Die Bande dürfte wohl ähnlich wie die kleine Jodidbande auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein.

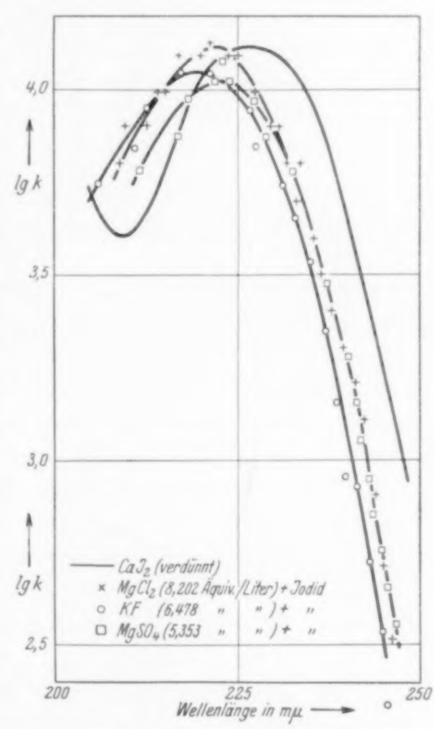


Fig. 5. Ultraviolettverschiebung der Jodionbande durch Fremdionen.

In gleicher Weise dürfte auch die schwache Bande der Chloride, die, wie Tabelle 2 zeigt, von verschiedenen Autoren gefunden wurde, einer Verunreinigung angehören. Darauf weisen schon die teilweise recht verschiedenen Werte für die Höhe der Maxima bei den verschiedenen Autoren hin, trotzdem die Messungen unter ziemlich den gleichen Bedingungen (fast gesättigte Lösungen) vorgenommen wurden; z. B. ist für $SrCl_2$ $\log k = 7{\cdot}85 - 10$ bei Pool, dagegen ist $\log k = 8{\cdot}5 - 10$ bei v. Koczkás, d. h. das Verhältnis der Höhen ist 1:5. Aus Fig. 1 und 2 ist nun zu ersehen, dass bei $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Lösungen auch bei den grössten Konzentrationen keine Andeutung einer Bande in dem fraglichen Gebiet[1]) zu erkennen ist. Hierdurch ist also einwandfrei der Beweis gegeben, dass die Bande bei etwa 270 mμ einer

[1]) Die Kurve für $CaCl_2$ (Fig. 2 und 6) zeigt aber im Gebiet von 215 bis 240 mμ, wo die Extinktion äusserst gering ist ($\log k = 7{\cdot}5 - 10$ bis $8{\cdot}5 - 10$), ein Abflachen nach längeren Wellen, das auf das Vorhandensein einer schwachen Absorptionsbande in diesem Gebiet hinweist; möglicherweise rührt sie von Cl_3^- her (vgl. S. 301); bei $MgCl_2$ ist die Absorption in diesem Gebiet wesentlich stärker; vgl. die Ausführungen S. 302.

Verunreinigung zukommt. In einer früheren Arbeit[1]) wurde darauf hingewiesen, dass diese Verunreinigung möglicherweise in Spuren eines Benzolderivats besteht. Bei den $BaCl_2$-Lösungen erhielten wir ein Maximum bei 265 mμ (Fig. 6). Analog wie HANTZSCH[2]) versuchten wir die Bande durch Schütteln mit ganz fein verteiltem Silber (sogenanntem molekularem Silber) zu entfernen. Tatsächlich verschwindet die Bande nach 24stündigem Schütteln, wie Fig. 6 zeigt;

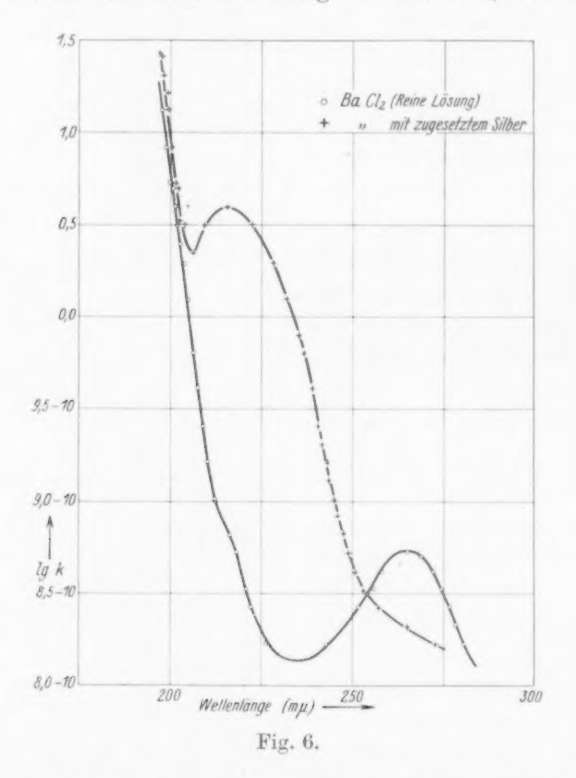


Fig. 6.

statt dessen erscheint eine neue Bande bei 216 mμ, das seiner Lage nach dem Absorptionsband des Komplexes $AgCl_2^-$ entspricht[3]); es rührt davon her, dass dem feinverteilten Silber von seiner Darstellung her[4]) noch etwas nicht reduziertes $AgCl$ anhaftete. Die auf diesen Versuch gegründete Vermutung, dass die Verunreinigung im $BaCl_2$ in irgendeinem Trihalogenidion (Cl_3^-, $ClBr_2^-$ und andere) be-

[1]) Vgl. (II), S. 452. [2]) A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926.
[3]) (I), S. 30. [4]) Siehe L. VANINO, Handb. präp. Chem. 3. Aufl. I. S. 522.

steht, bestätigte sich nicht. Wir gaben nämlich kleine Mengen von Cl_2, Br_2 und J_2 zu der $BaCl_2$- (und $CaCl_2$-)Lösung und untersuchten hernach die Absorptionsspektren; aber, wie aus der folgenden Tabelle 3 zu ersehen ist, liegen die resultierenden Banden nicht bei 265 mμ. Auch zugesetztes Na_2S und $BaCO_3$ gibt keine Absorption, die der Verunreinigung im $BaCl_2$ entsprechen könnte.

Tabelle 3.

Salzlösung	Zugefügt	Maximum
$CaCl_2$	Cl_2	233 mμ
$BaCl_2$	Br_2	241 mμ
$BaCl_2$	J_2	249 mμ

Möglicherweise rührt aber die zu grosse Absorption von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ in der Gegend von 230 mμ von Spuren von Cl_3^- her.

c) Die Veränderung der Absorptionskurven mit der Konzentration.

Die Erdalkaliionen in wässeriger Lösung besitzen ebensowenig wie die Alkaliionen bei Wellenlängen >180 mμ eine Eigenabsorption. Nach Messungen von Scheibe[1]) fallen nämlich die Absorptionskurven der Jodide von *Li*, *Na*, *K*, *Mg* und *Sr* in verdünnter wässeriger Lösung zusammen. Auch *Ca*- und *Ba*-Ionen lassen nach Ley[2]) oberhalb 180 mμ keine Eigenabsorption erkennen. Die gleichen Ergebnisse gehen auch aus den Messungen von v. Halban und Eisenbrand[3]) an Nitraten hervor. Aus dem Verlauf der Dispersionskurven von festem *NaCl* und *KCl* konnten Herzfeld und Wolf[4]) schliessen, dass die ersten Eigenfrequenzen des *Na*- und *K*-Ions unterhalb 100 mμ liegen müssen.

Dementsprechend erhalten auch wir für die entsprechenden Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen in ganz verdünnter wässeriger Lösung[5]) übereinstimmende Absorptionskurven im Gebiet der hohen

[1]) G. Scheibe, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [2]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 240. 1929. [3]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928. Vgl. auch H. Ley, Handb. d. Physik **21**, Kap. 2, 58. 1929. [4]) K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. Physik **78**, 35, 195. 1925. Siehe auch: K. L. Wolf und K. F. Herzfeld, Handb. d. Physik **20**, Kap. 10, 629. 1928. [5]) Die Grenzlage der Absorptionskurven für unendliche Verdünnung ist praktisch schon bei einer Konzentration $c = 0{\cdot}1$ norm. erreicht [vgl. (II), S. 453, Anmerkung 3)].

Absorptionsbanden für $\log k > 0{\cdot}0$, wo Spuren absorbierender Verunreinigungen keinen Einfluss auf die Absorptionskurven haben.

Eine Ausnahme macht lediglich das $MgCl_2$[1]), dessen Absorptionskurve erst bei $\log k = 1{\cdot}1$ in diejenige der übrigen Halogenide einmündet. Wie bei $CaCl_2$, das auch in diesem Wellenbereich eine, wenn auch wesentlich geringere Fremdabsorption aufweist (vgl. S. 299), ist diese Abweichung wohl auf eine Verunreinigung (vielleicht Cl_3) zurückzuführen; somit stellt die für $MgCl_2$ angegebene Kurve vermutlich nicht die Absorptionskurve von reiner $MgCl_2$-Lösung dar (daher ist die Beschriftung für $MgCl_2$ in der Fig. 1 eingeklammert).

Um die Grösse der Verschiebung der Absorptionskurven als Funktion der Konzentration zu erhalten, wurde wie bei den Alkalihalogeniden (vgl. II, S. 453) für jede einzelne Lösung die Wellenlänge für verschiedene Werte von $\log k$ durch graphische oder durch numerische Mittelung festgestellt. Durch Vergleich mit den zugehörigen (etwa 0·1 norm., das heisst praktisch unendlich verdünnten) Lösungen konnten dann für verschiedene Werte von $\log k$ (0·0, 0·5, 1·0, 1·5, 2·0) die Differenzen zwischen den entsprechenden Wellenlängen gewonnen werden[2]).

Der aus der Streuung der Messpunkte einer einzelnen Kurve resultierende mittlere spektrale Fehler der graphisch oder numerisch gemittelten Kurven betrug etwa 0·2 mμ für die einzelnen Kurven. Der mittlere Fehler für die Differenzen in λ ist also etwa 0·5 mμ. Die

[1]) Wie durch Aufeinanderzeichnen der Kurven zu erkennen ist, ist auch bei der ganz verdünnten CaJ_2-Lösung aus unbekannten Gründen der nach längeren Wellen abfallende Ast der Absorptionskurve gegenüber den übrigen Jodidkurven etwas ausserhalb der Fehlergrenze (0·5 mμ, vgl. oben) — nämlich um 1 bis 2 mμ — nach Ultraviolett verlagert; die Lage des Maximums ist aber nicht verändert.
[2]) Für die Bromide und für die Jodide, für welche nicht durchweg eine ganz verdünnte Lösung gemessen wurde, haben wir in diesem Fall als Bezugskurve die Absorptionskurve der verdünntesten $CaBr_2$-Lösung ($c = 0{\cdot}0692$) bzw. CaJ_2-Lösung ($c = 0{\cdot}122$) gewählt, die mit der Kurve der verdünnten Alkalibromide bzw. Jodide zusammenfällt. Im übrigen wurde als Bezugskurve zur Ermittlung der Grösse der Verschiebung nicht eine aus allen entsprechenden Halogeniden gemittelte Kurve für unendliche Verdünnung gewählt, sondern die Kurve für die verdünnteste Lösung des betreffenden Salzes, und zwar deshalb, weil auf diese Weise kleine mögliche Unregelmässigkeiten besonders in den unteren Kurventeilen, die durch Spuren von Verunreinigungen verursacht sein können (vgl. S. 301), bei der Differenzbildung eliminiert werden. Auch beim $MgCl_2$, das, wie oben erwähnt, eine stärkere Verunreinigung aufweist, dürfte das in erster Näherung der Fall sein. Doch ist den für $MgCl_2$ erhaltenen Werten geringeres Gewicht beizulegen.

Ergebnisse der Mittelung sind in den Tabellen 4 (*Cl*), 5 (*Br*) und 6 (*J*) zusammengestellt und die Verschiebungen für $\log k = 0{\cdot}5$ bei den Chloriden, für $\log k = 1{\cdot}0$ bei den Bromiden und für $\log k = 1{\cdot}5$ bei den Jodiden in den Fig. 7 (*Cl*), 8 (*Br*) und 9 (*J*) als Ordinaten gegen die Konzentrationen als Abszissen aufgetragen.

Aus den Tabellen 4 bis 6 und aus den Fig. 1 bis 4 und 7 bis 9 ergibt sich für die Erdalkalihalogenide in Lösung qualitativ und auch quantitativ im wesentlichen dasselbe Bild wie für die Alkalihalogenide[1]):

1. Der untere Teil der Absorptionskurven der Bromide und Jodide erleidet bei steigender Konzentration eine Verschiebung nach längeren Wellen. Bei den Bromiden ist die Verschiebung gering, bei den Jodiden bedeutend stärker.

Tabelle 4.

$(MgCl_2)$	$c = 0{\cdot}00883$	$c = 8{\cdot}207$		
log *k*	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	
0·5	[207·3][2])	206·6	— 0·7	(Fig. 7)
1·0	203·4	202·5	— 0·9	

$CaCl_2$	$c = 0{\cdot}0247$	$c = 0{\cdot}507$		$c = 1{\cdot}293$		$c = 3{\cdot}434$		$c = 10{\cdot}47$		
log *k*	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	
0·0	[205·9]	205·7	— 0·2	205·3	— 0·6	204·9	— 1·0	202·9	— 3·0	
0·5	203·4	203·2	— 0·2	202·7	— 0·7	202·4	— 1·0	200·4	— 3·0	(Fig. 7)
1·0	200·9	200·7	— 0·2	[200·2]	— 0·7	199·8	— 1·1	[197·9]	— 3·0	

$SrCl_2$	$c = 0{\cdot}0590$	$c = 5{\cdot}951$		
log *k*	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	
0·0	[208·2]	204·9	— 3·3	
0·5	204·7	201·2	— 3·5	(Fig. 7)
1·0	201·2	—	—	

$BaCl_2$	$c = 0{\cdot}0302$	$c = 3{\cdot}037$		
log *k*	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	
0·0	[208·7]	206·1	— 2·6	
0·5	205·1	202·1	— 3·0	(Fig. 7)
1·0	201·5	198·1	— 3·4	

[1]) Vgl. (II), S. 456. [2]) Die mit eckigen Klammern [ ] eingeklammerten Werte sind aus den Kurven graphisch extrapoliert.

Tabelle 5.

$MgBr_2$	$c = 0\cdot0692$ (von $CaBr_2$)	$c = 2\cdot865$		$c = 5\cdot263$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	
0·0	232·5	233·3	0·8	233·7	1·2	
1·0	226·2	226·9	0·7	227·3	1·1	(Fig. 8)
2·0	219·8	220·5	0·7	220·8	1·0	

$CaBr_2$	$c = 0\cdot0692$	$c = 0\cdot355$		$c = 2\cdot253$		$c = 5\cdot047$		$c = 6\cdot974$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	
0·0	232·5	232·6	0·1	232·9	0·3	233·5	1·0	234·2	1·7	
1·0	226·2	226·3	0·1	226·5	0·3	227·0	0·8	227·7	1·5	(Fig. 8)
2·0	219·8	220·0	0·2	220·2	0·4	220·6	0·8	221·1	1·3	

Bei den Bromiden wird für $\log k > 3\cdot0$ durchweg $\Delta\lambda = 0$.

$SrBr_2$	$c = 0\cdot0692$ (von $CaBr_2$)	$c = 3\cdot591$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	
0·0	232·5	233·5	1·0	
1·0	226·2	226·8	0·6	(Fig. 8)
2·0	219·8	220·0	0·2	

$BaBr_2$	$c = 0\cdot0692$ (von $CaBr_2$)	$c = 3\cdot797$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	
0·0	232·5	233·6	1·1	
1·0	226·2	227·0	0·8	(Fig. 8)
2·0	219·8	220·1	0·3	

Tabelle 6.

MgJ_2	$c = 0\cdot0807$	$c = 0\cdot807$		$c = 2\cdot531$		$c = 6\cdot353$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	
1·0	266·6	268·0	1·4	269·6	3·0	272·2	5·6	
1·5	261·9	262·9	1·0	264·5	2·6	266·9	5·0	(Fig. 9)
2·0	257·2	257·8	0·6	259·5	2·3	261·6	4·4	

CaJ_2	$c = 0\cdot122$	$c = 1\cdot215$		$c = 3\cdot375$		$c = 6\cdot750$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	
1·0	265·6	267·4	1·8	270·3	4·7	272·6	7·0	
1·5	261·4	262·6	1·2	265·3	3·9	267·4	6·0	(Fig. 9)
2·0	257·1	257·9	0·8	260·2	3·1	262·1	5·0	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

SrJ_2	$c = 0.122$ (von CaJ_2)	$c = 1.463$		$c = 7.316$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	
1.0	265.6	267.0	1.4	271.4	5.8	
1.5	261.4	262.4	1.0	266.4	5.0	(Fig. 9)
2.0	257.1	257.8	0.7	261.4	4.3	
BaJ_2	$c = 0.122$ (von CaJ_2)	$c = 1.066$		$c = 6.663$		
log k	mμ	mμ	$\Delta\lambda$	mμ	$\Delta\lambda$	
1.0	265.6	266.8	1.2	270.5	4.9	
1.5	261.4	262.3	0.9	265.7	4.3	(Fig. 9)
2.0	257.1	257.7	0.6	260.9	3.8	

Bei den Jodiden wird für $\log k > 3.5$ durchweg $\Delta\lambda = 0$.

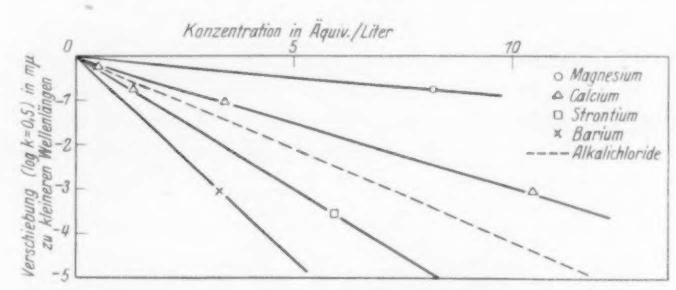


Fig. 7. Veränderung der Chlorionbande mit steigender Konzentration.

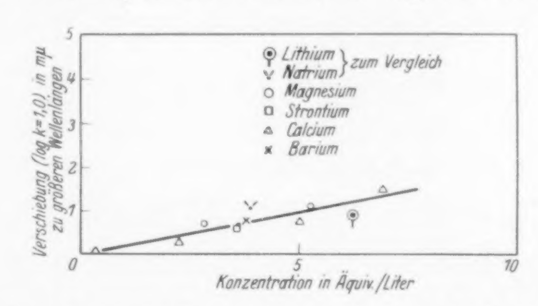


Fig. 8. Veränderung der Bromionbande mit steigender Konzentration.

2. **Diese Verschiebung ist als eine Verbreiterung der Bande zu deuten**; denn die Absorptionskurven für verschiedene Konzentration konvergieren mit steigendem Absorptionskoeffizienten und münden schliesslich ineinander ein, und zwar bei den Jodiden bei $\log k = 3.5$, bei den Bromiden schon bei $\log k = 3.0$.

3. Das Maximum der Jodide bei 226·0 mμ erfährt auch bei den höchsten Konzentrationen keine merkliche Verschiebung (vgl. Fig. 1 bis 4). Für hohe Konzentrationen wurde dies an den CaJ_2-Lösungen mit der Konzentration $c = 6·750$ und $c = 3·375$ geprüft (vgl. Fig. 2). Die wegen der starken Absorption hierfür nötigen kleinen Schichtdicken wurden in der bei der Messung der Alkalihalogenide beschriebenen Weise durch Zusammenpressen der Mikroküvetten erzeugt[1]). Da die Dicke nicht bekannt war, wurden die so erhaltenen Kurvenstücke wie dort auf die bekannten unteren Kurventeile aufgesetzt (vgl. Fig. 2 oben). Die Lage der Maxima beträgt für $c = 6·750$, $\lambda = 226·2$ mμ, für $c = 3·3325$, $\lambda = 226·0$ mμ.

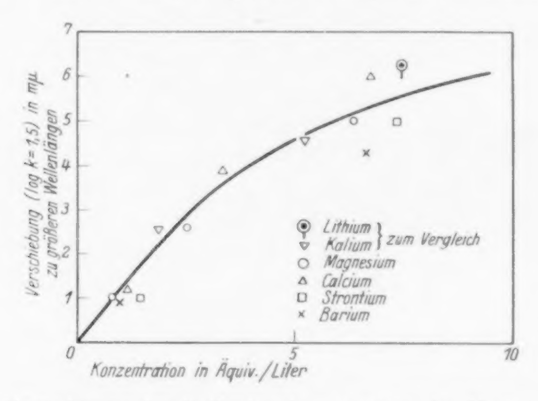


Fig. 9. Veränderung der Jodionbande mit steigender Konzentration.

4. Die Verschiebung der unteren Kurventeile $\Delta\lambda$ für einen bestimmten Wert von $\log k$ wächst bei den Jodiden nicht proportional mit der Konzentration, vielmehr wird $\frac{\Delta\lambda}{\Delta c}$ mit steigender Konzentration kleiner. Bei den Bromiden lässt sich wegen der Kleinheit der Effekte über ein Abweichen von der Linearität nichts aussagen.

5. Ein merklicher spezifischer Einfluss der Kationen auf die Verschiebung ist bei den Bromiden und Jodiden nicht vorhanden. Die Werte für die verschiedenen Erdalkalibromide bzw. Jodide passen sich alle — innerhalb der Fehlergrenze — derselben Verschiebungskonzentrationskurve an, welche auch wiederum

[1]) Vgl. (II), S. 458.

derjenigen der entsprechenden Alkalihalogenide entspricht (vgl. II, Fig. 7 und 8). Über eventuelle Veränderungen der Höhe der Banden kann man wegen der für die Maxima bei hohen Konzentrationen resultierenden grossen Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten (etwa 5% bis zu 1·5 norm. Lösungen, etwa 15% bei noch konzentrierteren Lösungen, vgl. II, S. 458) nichts aussagen.

Im Gegensatz zu den Bromiden und Jodiden zeigen die Chloride, wiederum ganz analog zu den Alkalichloriden, eine Verschiebung der Absorptionskurve nach kürzeren Wellen mit steigender Konzentration. Die Verschiebung wächst, wie beim $CaCl_2$ gezeigt wurde (Tabelle 4 und Fig. 7), innerhalb der Fehlergrenze proportional mit der Konzentration und stellt in dem, allerdings ziemlich kleinen der Messung zugänglichen Stück der Absorptionskurve, eine Parallelverschiebung dar. Da eine Verschmälerung einer Absorptionsbande mit steigender Konzentration bei einem einfachen Ion aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich erscheint und auch nie beobachtet wurde, weist diese Ultraviolettverschiebung des Kurvenstücks auf eine Verschiebung der ganzen Bande nach Ultraviolett hin[1]).

Diese Verschiebung ist, wie Fig. 7 zeigt, anscheinend — und das ist der einzige von uns gefundene Unterschied zwischen den Erdalkalihalogeniden und den Alkalihalogeniden in Lösung — von der speziellen Natur des Erdalkalikations abhängig, und zwar ist die Verschiebung am kleinsten bei $MgCl_2$, dann folgen $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$. Die Kurve der Alkalichloride liegt zwischen $CaCl_2$ und $SrCl_2$. Wegen der grossen Entfernung des der Messung zugänglichen Stückes der Absorptionskurve des Cl^--Ions von seinem Maximum (181 mμ) möchten wir dieses letzte Ergebnis einstweilen nur als Tatsache feststellen[2]) und beabsichtigen, auf eine nähere Diskussion nach Ausdehnung unserer Messungen der Cl^--Absorptionsbande ins Vakuumultraviolett zurückzukommen.

---

[1]) Vgl. (II), S. 456, Anmerkung 1. [2]) In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass v. Halban und Mitarbeiter [H. v. Halban und L. Ebert, Z. physikal. Ch. 112, 321. 1924; H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Ch. 132, 401, 433. 1928; vgl. auch (II) S. 440] eine Abhängigkeit der Höhe und spektralen Lage der Absorptionsbande der Nitrate von der Konzentration der Lösung und von der Natur des Kations feststellen konnten.

d) Die Veränderung der Absorption des Jodions in Gegenwart von Fremdionen.

In der früheren Arbeit[1]) konnte gezeigt werden, dass beim Konzentrieren von Alkalichloridlösungen nicht nur die Chloridbande nach Ultraviolett verschoben wird, sondern dass auch die Banden von beigemischten Jodiden und Bromiden in gleicher Weise beeinflusst werden, und zwar die Jodidbande stärker als die Bromidbande, und die letztere in gleichem Masse wie die Chloridbande. Ein spezifischer Einfluss der Alkalikationen auf die Verschiebung konnte nicht festgestellt werden; auch liess ein Vergleich mit Messungen von SCHEIBE[2]) über die Veränderung der Jodidbande in konzentrierter

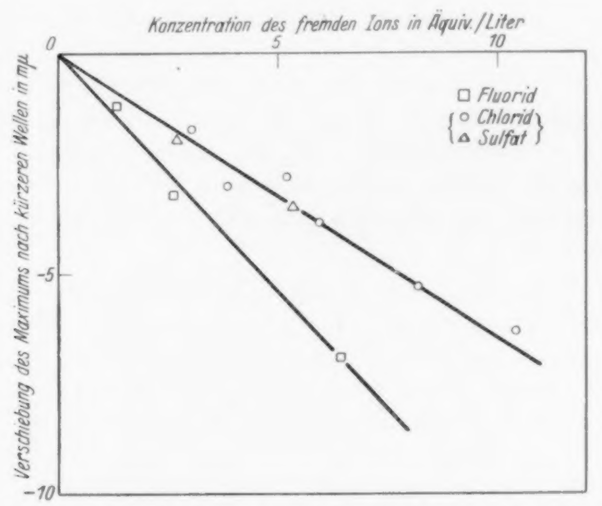


Fig. 10. Ultraviolettverschiebung des Jodionmaximums durch Fremdionen.

$CaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösung erkennen, dass anscheinend auch eine Änderung in der Wertigkeit des Kations der konzentrierten Chloridlösung keinen merklichen Einfluss auf die Grösse der Verschiebung hat.

Diese Versuche wurden nun erweitert durch Variation des Kations und Anions der konzentrierten Lösung, und zwar durch die Messung der Verschiebung der Jodidbande

1. in konzentrierter $MgCl_2$-, $CaCl_2$-, $SrCl_2$- und $BaCl_2$-Lösung,
2. in konzentrierter Kaliumfluoridlösung, und

[1]) Vgl. (II), S. 460. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, **1321**. 1926.

3. in der konzentrierten Lösung mit einem zweiwertigen Anion. Als solches wurde das SO_4-Ion ($MgSO_4$) gewählt wegen seiner Lichtdurchlässigkeit im fraglichen Gebiet.

Die Lage der Maxima und die Verschiebungen gegen die entsprechende Bande (bei 226 mμ) der reinen verdünnten Lösung sind in Tabelle 7 zusammengestellt und die $\Delta\lambda$ in Fig. 10 als Ordinaten gegen die Konzentration als Abszisse zusammen mit den Werten von SCHEIBE und einigen der Alkalihalogenide[1]) aufgetragen. Die Unsicherheit in der spektralen Lage beträgt etwa 0·4 mμ. Zur Orientierung über die Messungen sind in der Fig. 5 einige für die Mischlösungen (vgl. die Zusammenstellung S. 293) erhaltene Kurven zusammen mit der Kurve für verdünntes CaJ_2 ($c = 0{\cdot}122$) dargestellt.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Mischlösung	λ_{max}	Verschiebung gegen 226 mμ
$MgCl_2$: 8·207; KJ: 0·0311 normal (Fig. 5), Kurve 2	220·7 mμ	— 5·3 mμ
$MgCl_2$: 3·876; KJ: 0·0117 „	223·0 mμ	— 3·0 mμ
$CaCl_2$: 10·466; KJ: 0·0108 „	219·7 mμ	— 6·3 mμ
$CaCl_2$: 5·233; KJ: 0·0054 „	223·2 mμ	— 2·8 mμ
$SrCl_2$: 5·951; KJ: 0·0178 „	222·2 mμ	— 3·8 mμ
$BaCl_2$: 3·039; KJ: 0·0128 „	224·3 mμ	— 1·7 mμ
KF : 6·478; KJ: 0·0112 „ (Fig. 5), Kurve 3	219·1 mμ	— 6·9 mμ
KF : 2·591; KJ: 0·0149 „	222·8 mμ	— 3·2 mμ
KF : 1·296; KJ: 0·0113 „	224·8 mμ	— 1·2 mμ
$MgSO_4$: 5·354; KJ: 0·00660 „ (Fig. 5), Kurve 4	222·5 mμ	— 3·5 mμ
$MgSO_4$: 2·711; KJ: 0·00334 „	224·0 mμ	— 2·0 mμ

Aus der Tabelle 7 und aus den oben genannten Figuren ist folgendes zu ersehen:

1. Die Verschiebung des Jodidmaximums in den konzentrierten Erdalkalichloridlösungen nach Ultraviolett wächst proportional mit der Konzentration der letzteren, und besitzt in gleich konzentrierten Lösungen die gleiche Grösse wie in den konzentrierten Alkalichloridlösungen. Es ist auch hier kein spezifischer Einfluss der Kationen zu erkennen.

2. Die Verschiebung des Jodidmaximums in konzentrierter KF-Lösung ist fast doppelt so gross wie in den entsprechend konzentrierten Chloridlösungen.

[1]) Vgl. (II), S. 460.

3. Auch in konzentrierter $MgSO_4$-Lösung findet eine Ultraviolettverschiebung des Jodidmaximums statt. Bezogen auf gleiche Äquivalentkonzentrationen $\left(\frac{SO_4^-}{2}\right)$ ist die Verschiebung ungefähr ebenso gross wie in den Chloridlösungen, bezogen auf gleiche Molkonzentrationen noch etwas grösser als die Verschiebung in KF-Lösungen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die **Verschiebung des Jodionmaximums nach Ultraviolett von der Natur des im Überschuss vorhandenen, fremden, nicht absorbierenden Anions abhängig ist.** Über einen etwaigen Einfluss der **Kationen** wird man erst nach Anstellung von feineren Messungen etwas aussagen können[1]).

IV. Theoretische Schlussbemerkungen.

a) Über die Abhängigkeit der Absorption der Alkali- und Erdalkalihalogenide von der Konzentration und von der Gegenwart fremder Ionen.

In gleicher Weise wie die frühere Arbeit[2]) über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide dient diese Untersuchung über die Absorptionsverhältnisse bei den Erdalkalihalogeniden in wässeriger Lösung von verschiedener Konzentration mit dazu, dem Zusammenhang zwischen dem Verhalten der Lösungen bei der Absorption und bei der Refraktion näher zu kommen. Die für die Refraktion von Salzlösungen geltenden Gesetzmässigkeiten lassen sich nach den Untersuchungen von Fajans und seinen Mitarbeitern[2]) verstehen auf Grund der individuell verschiedenen Deformierbarkeit und deformierenden Wirkung der Anionen und Kationen. Was den gegenseitigen Einfluss der Anionen und Kationen auf die Absorption anbelangt, so ergaben sich, wie aus dem voranstehenden Kapitel hervorgeht, bei den Erdalkalihalogeniden fast die nämlichen Merkmale wie für die Alkalihalogenide; es gelten also auch hierfür die gleichen Bemerkungen, welche wir in der früheren Arbeit[3]) gemacht haben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Einfluss der beteiligten Ionen und der zugesetzten Fremdionen auf die Absorptionskurven der Alkali- und Erdalkalihalogenide in wässeriger Lösung,

---

[1]) Auch aus den kleinen Differenzen in der Höhe der Maxima lässt sich nichts sicheres aussagen, da die Konzentrationsbestimmung des KJ bei diesen Versuchen ungenau war (vgl. S. 291). [2]) H. Fromherz und W. Menschick, Z. physikal. Ch. (B) 7, 439. 1930. In dieser Arbeit mit (II) zitiert; hier finden sich auch auf S. 439 bis 441 die näheren Literaturangaben über die refraktometrischen Untersuchungen von K. Fajans und Mitarbeitern. [3]) (II), S. 464 bis 466.

absolut genommen klein ist; die gesetzmässige Abstufung der Effekte für die verschiedenen Ionen, vor allem der Anionen lassen aber erkennen, dass für die Beeinflussung in erster Linie die Grösse und die Ladung der Ionen massgebend ist:

So wird zwar die Jodionbande gar nicht nach Ultraviolett verschoben durch das Jodion selbst, wohl aber durch Cl^- und noch stärker durch F^-; einen noch grösseren Effekt gibt das doppelt geladene SO_4-Ion (Verschiebung: $Cl:F:SO_4$ wie 1:1·9:2).

Die Bromionbande wird durch Br-Ionen nicht nach Ultraviolett verschoben, dagegen schon merklich durch Cl^-; die Verschiebung ist aber nur halb so gross wie die Verschiebung, welche die Bande der leichter deformierbaren Jodionen durch die Chlorionen[1]) erfährt.

Ungefähr im gleichen Ausmass wird die Cl-Ionbande selbst durch die Cl-Ionen der Alkalichloride nach Ultraviolett verschoben[1]); bei den Erdalkalichloriden macht sich anscheinend ein Einfluss der doppelt geladenen Kationen bemerkbar in dem Sinne, dass die Ultraviolettverschiebung in der $BaCl_2$-Lösung am grössten, in der $MgCl_2$-Lösung am kleinsten ist. Die Alkaliionen kommen zwischen Sr und Ca zu liegen. Offenbar wird also die Ultraviolettverschiebung der Cl^--Bande durch Cl^- durch die Kationen rückgängig gemacht, am stärksten durch Mg^{++}, am schwächsten durch Ba^{++}; die positiven Ionen scheinen also eine Rotverschiebung zu bewirken, die mit der Feldstärke der Ionen zunimmt.

Eine weitere Klärung der Verhältnisse, insbesondere bei den Chloriden und Bromiden erwarten wir von einer Ausdehnung der Untersuchung ins Vakuumultraviolett.

b) Zur Frage der Assoziation der Alkali- und Erdkalihalogenide in wässeriger Lösung.

Zum Schlusse sei noch auf die Frage eingegangen, was man aus den Absorptionsmessungen über die Assoziation der Alkali- und Erdalkalihalogenide in ihren wässerigen Lösungen aussagen kann. Bekanntlich hat man in neuerer Zeit aus refraktometrischen[2]), thermochemischen[3]) und elektrochemischen Messungen[4]) Rückschlüsse

[1]) Vgl. (II), S. 460. [2]) K. Fajans, Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927. [3]) W. Nernst, Z. physikal. Ch. **135**, 237. 1928. [4]) Mac Bain und P. J. van Rysselberge, J. Am. chem. Soc. **50**, 3009. 1928; Überführungsmessungen. Vgl. insbesondere die zusammenfassende Darstellung von P. Walden [Z. physikal. Ch. (A) **148**, 45. 1930]; Leitfähigkeitsmessungen.

auf den Assoziationsgrad dieser Halogenide ziehen können; er kann mehrere Prozent betragen.

Über die Art der Assoziation lassen sich von vornherein auf Grund dieser Messungen keine sicheren Angaben machen. Es gibt zwei Grenzfälle[1]):

Im ersten Grenzfall können sich die Ionen unter Wirkung der interionischen (COULOMBschen) Kräfte ohne Veränderung der Elektronenhüllen zu nichtstöchiometrischen, zeitlich veränderlichen „Schwärmen" assoziieren, in dem Sinne, dass in der Umgebung eines positiven Ions im Mittel mehr negative als positive Ionen vorhanden sind (vgl. BJERRUMS assoziierte Ionenpaare).

Im zweiten Grenzfall können sich die Ionen zu beständigen, stöchiometrischen Komplexionen oder Molekülen unter starker Deformation ihrer Elektronenhüllen vereinigen unter entsprechender Veränderung ihrer optischen Eigenschaften (Auftreten von Bandenspektren, Molekülschwingungen, Ramanlinien).

Zwischen diesen Grenzfällen hat man sich alle möglichen Übergänge vorzustellen, die sich optisch in folgender Weise bemerkbar machen können:

Wenn die Einwirkung der Ionen aufeinander zu vernachlässigen ist wie im ersten Grenzfall, wird man auch in grosser Konzentration nur die Absorptionskurven der Ionen (in wässeriger Lösung der hydratisierten Ionen) beobachten können. Ein Einfluss der Kraftfelder auf die Elektronenhüllen wird sich zunächst in einer Veränderung der Höhe und Breite der Banden (Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Starkeffekt) bemerkbar machen. Noch stärkere Wechselwirkung ruft eine Änderung der spektralen Lage der Banden (Veränderung der Elektronenterme) und schliesslich das Auftreten von Molekülschwingungen und damit das Erscheinen von neuen ultraroten bis ultravioletten Banden und von Ramanlinien hervor; aus der Lage und aus dem Charakter der neu auftretenden Banden kann man auf die Stabilität der Verbindung und auf den Bindungscharakter schliessen (Hinneigen zur Ionenbindung oder zur homöopolaren Bindung).

Abgesehen vom ersten Grenzfall hat man für alle Übergänge bis zum zweiten Grenzfall mit refraktometrischen, stets mit thermo- und elektrochemischen Effekten zu rechnen, so dass man hieraus

---

[1]) Vgl. z. B. N. BJERRUM, Ergebn. exakt. Naturw. 5, 125. 1926. K. FAJANS, Z. Elektrochem. 34, 502. 1928.

zwar *den Grad der Assoziation abschätzen, aber keine sicheren Schlüsse über die Art der Assoziation* ziehen kann.

Aus den *Absorptionsmessungen* an den Alkali- und Erdalkalihalogeniden[1]) können wir nun das Folgende entnehmen:

Die spektrale Lage des Jodionmaximums in reinen Jodidlösungen erfährt mit der Konzentration keine Änderung innerhalb der Fehlergrenze von 0·4 mμ, so dass die beobachteten Refraktionseffekte keinesfalls auf eine Änderung der Lage dieser Bande zurückgeführt werden können[1]).

Eine Änderung der Höhe der Jodidbande mit der Konzentration liess sich bei unseren Messungen auch nicht feststellen, jedoch ist die Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizient bis zu 1·5 norm. Lösungen etwa 5%, bei noch konzentrierteren Lösungen müssen wir wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Schichtdicken, die kleiner als 10 μ sind, sogar eine Fehlergrenze von etwa 15% mit in Kauf nehmen[2]). Da nach der Dispersionsformel die Refraktion der Bandenhöhe proportional ist, so ist es möglich, dass den Änderungen der Refraktion, die höchstens einige Prozente betragen[3]), entsprechende Veränderungen der Bandenhöhe, die sich innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen halten, zugrunde liegen[4]).

Bei Wellenlängen, die grösser sind, als sie der Ionenabsorption der Jodide, Bromide und Chloride entsprechen, treten mit steigender Konzentration keine neuen Absorptionsbanden auf. Da die Lichtabsorption im betrachteten Gebiet unter $\log k = 9{\cdot}0 - 10$ bleibt, die Absorptionsmaxima der Halogenionen und der von ihnen gebildeten Metallkomplexe (z. B. AgJ_2^-), aber ungefähr bei $\log k = 4$ liegen[5]), so müsste der Bruchteil an Assoziationsprodukten mit Absorptionsbanden bei längeren Wellen weniger als $^1/_{1000}$ Molproz. des gesamten gelösten Salzes betragen[6]).

Für die Einordnung der bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden auftretenden Assoziationsprodukte in das obige Schema bleiben auf

---

[1]) Vgl. II, S. 465. [2]) Vgl. II, S. 458. [3]) H. Kohner, Z. physikal. Ch. (B) 1, 427. 1928. W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) 5, 81. 1929. [4]) Vgl. II, S. 466. [5]) Vgl. I, S. 24, Fig. 9. [6]) In einer binnen kurzem folgenden Arbeit von H. Fromherz und Kun-Hou Lih über die Blei- und Thallohalogenide (Kationen ohne Edelgasschale), deren Lösungen sich hinsichtlich der Lichtabsorption ganz anders verhalten als die Lösungen der Alkali- und Erdalkalihalogenide (Kationen mit Edelgasschale) soll darauf nochmals zurückgegriffen werden.

Grund der Refraktions- und Absorptionsuntersuchungen zwei Möglichkeiten: Erstens können Assoziationsprodukte existieren, die dem ersten Grenzfall näher kommen, d. h. durch die interionischen Kräfte bilden sich nichtstöchiometrische „Schwärme"; die Kraftfelder rufen zwar keine wesentlichen Veränderungen der Elektronenhüllen und damit der Energieniveaus hervor, aber doch eine merkliche Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeiten und damit der Bandenhöhe, die sich vor allem in der hierauf sehr empfindlichen Refraktion auswirken muss.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Assoziation dem zweiten Grenzfall, also der Bildung von Molekülen oder von komplexen Ionen, näher kommt; dann müsste man annehmen, dass die — in unseren Messungen nicht zum Vorschein kommenden — zu erwartenden neuen Banden weiter im Ultraviolett liegen als die Absorptionsbanden der Halogenionen. Diese Annahme und damit die zweite Möglichkeit ist jedoch aus folgenden Gründen unwahrscheinlich:

Von Müller[1]) und von Franck und Mitarbeitern[2]) ist die Absorption der Alkalihalogenide im Dampfzustand gemessen worden; die Absorptionsbanden liegen in der Gegend von 324 mμ und 270 mμ bei den Jodiden, in der Gegend von 275 mμ und 254 mμ bei den Bromiden und in der Gegend von 245 mμ bei den Chloriden. In diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Absorptionsbanden nicht etwa den Ionen, sondern den undissoziierten Halogenidmolekülen im Gaszustand angehören. Der spezifische Einfluss der Kationen auf die Lage der Banden ist gering. Auf Grund von Absorptionsmessungen von organischen Molekülen (z. B. von Benzol in Dampfform und in Lösung), ebenso auf Grund der Farbe der Halogenmoleküle im gasförmigen Zustand und in wässeriger Lösung weiss man nun, dass auch der Einfluss von angelagertem Lösungsmittel auf die Lage der Absorptionsbanden für undissoziierte Moleküle gering ist. (Bei einem hypothetischen NaJ-Molekül in wässeriger Lösung wäre naturgemäss wegen des polaren[2]) Charakters dieser undissoziierten Verbindung der Einfluss grösser anzunehmen.) Man kann nun folgende Überlegung anstellen:

[1]) L. A. Müller, Ann. Physik **82**, 39. 1927. [2]) J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, Z. Physik **43**, 155. 1927.

Man lagert durch allmähliche Annäherung an undissoziiertes gasförmiges NaJ H_2O an; dabei wird infolge des Einflusses des Lösungsmittels die Lage der Absorptionsbanden etwas verändert; bringt man das H_2O noch näher, so dass es zwischen Na^+ und J^- eindringt[1]), so findet Dissoziation statt, und die Absorptionsbanden bei 324 mμ bzw. 270 mμ gehen in die entsprechenden[2]) Banden des hydratisierten Jodions bei 226 mμ bzw. 194 mμ über. Auf Grund dieses Prozesses:

NaJ dampfförmig (Absorpt. bei 324 mμ) $\rightarrow NaJ$ (aq) $\rightarrow Na^+$ (aq) $+ J^-$ (aq)

(Absorption bei 226 mμ) ist wegen der Stetigkeit des Vorganges zu erwarten, dass eine der Absorptionsbanden des moleküIähnlichen Zwischenprodukts NaJ(aq) zwischen 324 mμ und 226 mμ zu liegen kommt. Das Auftreten der betreffenden Absorptionsbande im entfernteren Ultraviolett wäre demnach wenig plausibel.

Aus dieser Überlegung folgt, dass auf Grund der optischen Resultate die erste der betrachteten Möglichkeiten[3]) für die Art der Assoziation in wässeriger Lösung die wahrscheinlichste ist. Damit steht auch im Einklang, dass in konzentrierten $LiCl$- und $CaCl_2$-Lösungen ein Auftreten neuer, von undissoziierten Molekülen herrührenden Ramanlinien in keinem Fall zu beobachten war[4]).

---

[1]) Nach Franck (loc. cit S. 306) liegt im gasförmigen, undissoziierten NaJ Ionenbindung vor. [2]) G. Scheibe, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. J. Franck und G. Scheibe, Z. physikal. Ch. **139**, 22. 1928. [3]) Man könnte von vornherein noch als dritte Möglichkeit zur Deutung der refraktometrischen Effekte annehmen, dass sie hauptsächlich auf die öfters herangezogene (vgl. z. B. K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928) Änderung der Refraktion des Wassers durch gelöste Ionen zurückzuführen sind, z. B. durch Deformation oder auch durch Änderung des Polymerisationsgrades infolge Richtwirkung der Felder. Es ist ja bekannt, dass durch die Verminderung der Polymerisation die ultraroten Absorptionsbanden des Wassers nach kürzeren Wellen verschoben werden [J. R. Collins, Physic. Rev. (2) **26**, 771. 1925; O. Redlich, Sitzungsber. d. Wien. Akad., Abt. IIb, **138** Suppl. S. 874, 1929]. Auch konnte man aus Untersuchungen des Ramaneffekts des Wassers in reinem Zustand und in Gegenwart von gelöstem Salz (Alkali- und Erdalkalichloride) Rückschlüsse auf Änderungen des Polymerisationsgrades unter Wirkung der Ionen machen (W. Gerlach, Naturw. **18**, 68. 1930. Physikal. Z. **31**, 695. 1930. E. H. L. Meyer, Physikal. Z. **31**, 510. 699. 1930). Jedoch hält Fajans es nicht für möglich, dass alle beobachteten refraktometrischen Effekte nur auf Veränderungen des Wassers zurückgeführt werden können. Für diesbezügliche Mitteilung und wertvolle Diskussion dieser Frage möchte ich mir erlauben, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Fajans meinen besten Dank auszusprechen. H. F.
[4]) W. Gerlach, Naturw. **18**, 68. 1930. P. Pringsheim und S. Schlivitch, Z. Physik **60**, 581. 1930. E. H. L. Meyer, Physikal. Z. **31**, 510. 1930.

Die Assoziation der Alkali- und Erdalkalihalogenide in wässeriger Lösung hat man sich also demnach hauptsächlich als Schwarmbildung auf Grund der interionischen Kräfte vorzustellen.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluss an Absorptionsmessungen an Alkalihalogeniden wurden die Absorptionskurven wässeriger Lösungen von reinen Erdalkalihalogeniden, nämlich von $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$; $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$; MgJ_2, CaJ_2, SrJ_2, BaJ_2 bei verschiedenen Konzentrationen von der Sättigung bis zu starker Verdünnung im Ultraviolett bis zu 200 mμ herab gemessen, ferner die Absorptionskurven einiger Jodidlösungen bei Gegenwart von verschiedenen Erdalkalichloriden sowie von KF und von $MgSO_4$ in grosser Konzentration.

2. Die Ergebnisse stimmen in folgenden Punkten mit den bei den Alkalihalogeniden erhaltenen überein:

a) Es wurden Gründe dafür angegeben, dass die von verschiedenen Autoren bei den Erdalkalihalogeniden gefundenen kleinen Absorptionsbanden im nahen Ultraviolett ($>$ 250 mμ), deren Höhe nur etwa $^1/_{100000}$ der Höhe der Banden im entfernteren Ultraviolett beträgt, von Spuren von Verunreinigungen ($^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ Promille) herrühren; auf den älteren Befunden fussende, theoretische Betrachtungen entbehren daher einer genügenden experimentellen Grundlage.

b) Mit steigender Konzentration von Lösungen, welche nur eine Halogenionenart enthalten (vgl. c) erfolgt eine der Konzentration proportionale Ultraviolettverschiebung der Chloridbande, eine schwache Verbreiterung — also scheinbare Rotverschiebung des langwelligen Astes — der Bromidbande an ihrem Fuss, sowie eine ziemlich starke nicht proportional mit der Konzentration zunehmende Verbreiterung der Jodidbande. Das Maximum der letzteren wird bis zu den grössten Konzentrationen nicht verschoben.

c) Bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorionen wird die Jodidbande, proportional der Chlorionenkonzentration nach Ultraviolett verschoben.

4. In gleicher Weise erfährt die Jodidbande eine Ultraviolettverschiebung in Gegenwart eines grossen Überschusses von KF und $MgSO_4$. Die Stärke der Verschiebungen unter dem Einfluss von

Lösungen gleicher molarer Konzentration von Cl^-, KF, $MgSO_4$ steht im Verhältnis wie etwa 1:1·9:2.

5. Ein spezifischer Einfluss der Kationen auf die Form der Absorptionskurven und auf die Stärke der Verschiebung der Jodidbande konnte nicht festgestellt werden:

Die Verbreiterung der Jodid- und Bromidbande hat bei gleicher Konzentration bei allen Erdalkalibromiden bzw. -jodiden das gleiche Ausmass, ebenso die Verschiebung der Jodidbande in Gegenwart eines Überschusses der Chloride von *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* ebenso wie von *Li*, *Na* und *K*.

Eine Abhängigkeit der Stärke des Effekts von der Natur des Erdalkalikations konnte nur im Falle der Ultraviolettverschiebung der Absorptionsbande der reinen Chloride mit steigender Konzentration festgestellt werden, in dem Sinne, dass die Ultraviolettverschiebung mit steigender Grösse des Kations steigt.

6. Die optischen Befunde bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden (Ionen mit Edelgasschale) zeigen, dass in ihren konzentrierten Lösungen bei Wellenlängen, die grösser sind, als sie der Ionenabsorption der Jodide, Bromide und Chloride entsprechen, keine neuen Absorptionsbanden auftreten, die auf Assoziation der Ionen zu Molekülen oder stöchiometrischen Komplexen hindeuten könnten; auch das Auftreten derartiger neuer Banden im entfernteren Ultraviolett ist auf Grund unserer Überlegungen unwahrscheinlich. Daher dürften die von mehreren Forschern auf verschiedenen Wegen festgestellten Assoziationsgrade dieser typisch starken Elektrolyte in Schwarmbildung infolge der interionischen (Coulombschen) Kräfte bestehen, wobei die Kraftfelder keine tiefergehende Veränderung der Elektronenhüllen der beteiligten Ionen und damit der spektralen Lage der Absorptionsbanden bewirken; vielmehr haben sie vermutlich nur einen Einfluss auf die Bandenhöhe, also auf die Übergangswahrscheinlichkeit (durch Starkeffekt), der sich in Veränderungen der Refraktion bemerkbar machen muss.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans danken wir ergebenst für das unserer Arbeit freundlichst entgegengebrachte Interesse.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch Überlassung von Apparaten und Zuwendung von Mitteln die Durch-

führung dieser Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I. G. Farbenindustrie, Abteilung Agfa, insbesondere Herrn Prof. Dr. J. EGGERT für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

Zum Schluss erlaubt sich der eine von uns (HUGH DIAMOND) dem „Salters Institute of Industrial Chemistry" ganz ergebenst zu danken für die Gewährung eines Stipendiums (Fellowship) für die Zeit, in der diese Arbeit ausgeführt wurde.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Heterogene Katalyse und ultraviolette Strahlung.

Von

A. A. Balandin.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 30.)

Es wurde untersucht, ob eine Reaktionsbeschleunigung einer heterogenen katalytischen Reaktion durch Bestrahlung der Katalysatoroberfläche mit ultravioletter Strahlung, deren Quanten größer sind als der Aktivierungswärme der katalytischen Reaktion entspricht, erfolgt.

Das Experiment zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Absorption der betreffenden Strahlung an der Katalysatoroberfläche nicht verändert wird. Aus diesem Befund werden einige Schlüsse über die Beschaffenheit der Oberfläche bzw. die Geschwindigkeit der Energieübertragung bei der heterogenen Katalyse gezogen.

In der letzten Zeit wurde in der Literatur mehrmals die Wirkung des ultravioletten Lichts auf molekulare und Ionenprozesse an festen Oberflächen beschrieben: Adsorption von Dämpfen mit Kohle und Kieselsäuregel[1]), Koagulation der Kolloide[2]), elektrolytische Lösungstension des Platins, des Goldes und anderer Metalle[3]).

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob die ultraviolette Strahlung auf heterogene katalytische Vorgänge irgendeine Wirkung ausüben würde. Im Gebiet der Röntgenstrahlen wurden bereits analoge Versuche gemacht, in denen die einen Autoren zu einem positiven[4]) und die anderen zu einem negativen Schluss kamen[5]).

In der vorliegenden Mitteilung werden einige Versuche über die Dehydrierung von Cyclohexan und Äthylalkohol in Gegenwart von metallischem Palladium mit und ohne Beleuchtung durch eine Quecksilberlampe beschrieben. Palladium muss die ultraviolette Strahlung gut absorbieren, da in feinverteiltem Zustand seine Oberfläche ganz schwarz ist, und muss in polierter Form wie ähnliche Metalle[6]) bei

---

[1]) Alexejewsky, J. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 1173. 1928. Z. **1**, 975. 1929. [2]) Audubert, Ann. Physique (9) **18**, 5—83. 1922. [3]) Audubert, C. r. **177**, 818, 1110. 1923. J. Chim. physique **6**, 313. 1925. **27**, 169. 1930. [4]) Schwarz und Friedrich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1090. 1922 (H_2O_2). Schwarz und Klingenfuss, Z. Elektrochem. **28**, 478. 1922 ($2\,SO_2 + O_2$). **29**, 470. 1923 ($2\,SO_2 + O_2$). Clark, MacGrath und Johnson, Pr. Nat. Acad. Washington **11**, 646. 1925. [5]) Emmet und Jones, J. physical Chem. **34**, 1102. 1930 ($2\,H_2 + O_2$). [6]) Nickel und Stahl, siehe M. Luckiesh, J. opt. Soc. Am. **19**, 1. 1929.

$\lambda < 3900$ Å weniger als die Hälfte der einfallenden Energie reflektieren. Cyclohexan und Äthylalkohol sind im untersuchten Bereich photochemisch inaktiv.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die ultraviolette Strahlung auf die Geschwindigkeit der auf dem Katalysator bereits verlaufenden Reaktion keine Wirkung, wenigstens nicht in merkbarem Grade ausübt. Auch ein inaktiver Katalysator wird nicht aktiv unter Lichteinwirkung. Ein an und für sich aktiver Katalysator, der sich bei niederer Temperatur befindet, gibt durch Bestrahlung keine Reaktionsbeschleunigung.

Die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten, aber noch nicht reagiert habenden Moleküle erleiden also keinen chemischen Umsatz, wenn man zu den Oberflächenatomen des Katalysators eine Energie zuführt, die wesentlich grösser ist als die Aktivierungsenergie der Reaktion (15000 bis 20000 cal/Mol).

Theoretisch kann dieses Resultat zwei Deutungen haben:

1. Die aktiven Stellen unterscheiden sich von der gesamten Oberfläche nicht nur durch den erhöhten Energiezustand, sondern auch durch gewisse Konfigurationsbesonderheiten, die z. B. darauf beruhen, dass das reagierende Molekül nicht durch einen, sondern durch zwei oder mehrere Atome des Katalysators angezogen wird[1]). Es scheint sehr fraglich, ob eine Energiezufuhr zu der ganzen Oberfläche in diesem Falle eine merkbare Reaktionsbeschleunigung hervorrufen würde, weil der Anteil der durch diese aktiven Stellen absorbierten Energie sehr klein wäre. Das erhaltene Resultat würde dann für eine besondere Spezifität der aktiven Stellen sprechen. Um den Zustand der Oberfläche zu ändern, würde man dann den Katalysator umbauen müssen durch Zerstörung der gesamten Oberfläche und ihre Neuerschaffung unter anderen Bedingungen, z. B. durch aufeinanderfolgende Oxydation und Reduktion und dergleichen.

2. Es ist möglich, dass solche Konfigurationsbedingungen in dem untersuchten Falle keine Rolle spielen, und dass es nur von Wichtigkeit ist, dass die betreffenden Katalysatoratome sich im Zustand der erhöhten Energie befinden. Dies kann auf die Art verwirklicht sein, dass z. B. die Konfigurationsbedingungen so einfach sind, dass solche Kombinationen ohne weiteres in grosser Zahl auf der Oberfläche vor-

[1]) Balandin, Z. physikal. Ch. (B) 2, 281. 1929. Burk, J. physical Chem. 32, 1601. 1928.

handen sind. Das wäre, dem Resultat nach, dem Standpunkt der Taylorschen Theorie gleich, welche die geometrischen Besonderheiten der aktiven Stellen nur auf ihre erhöhten energetischen Eigenschaften zurückführt[1]), so dass auf Grund derselben jedes energiereiche Atom der Oberfläche katalytisch aktiv sein kann.

Unter der Annahme dieser Bedingung findet das experimentelle Resultat die Deutung, dass die *Geschwindigkeit der Energieübertragung* zwischen dem Katalysatoratom der Oberfläche und denen der tieferen Schichten des Metallgitters *grösser* ist als die zu dem adsorbierten Molekül, ein Befund, welcher für die Theorie des katalytischen Mechanismus nicht ohne Bedeutung zu sein scheint.

Man kann sich vorstellen, dass die der Reaktion entsprechende Energieschwelle in zweierlei Weise überwunden wird:

1. durch das Vorhandensein von räumlich unregelmässig verteilten Stellen, auf denen die für die Lösung und Entstehung chemischer Bindungen in dem Molekül nötige Energie herabgesetzt wird. Diese Stellen können durch ihre geometrische Lage ausgezeichnet sein. Z. B. sind es emporragende sehr kleine Atomgruppen, deren Feld durch die umgebenden Atome weniger abgesättigt ist usw.

2. wird der fehlende Betrag an Energie durch Wärme zugeführt (Entropieglied), und zwar teilweise durch Stösse der Moleküle aus der Gasphase, aber grösstenteils von seiten des festen Katalysators. Wenn man berücksichtigt, dass die aktiven Stellen sicherlich von ultramikroskopischer Grösse sind, so müssen die Fluktuationen der Energie, die im festen Körper wandern und auch die aktiven Stellen der Oberfläche ergreifen, in Betracht gezogen werden. Somit verändert sich die Energie an einer aktiven Stelle auch *zeitlich*. Die Stellen, die geometrisch nicht genügend aktiv sind, können dadurch, dass sie auf den Grat einer solchen Energiewelle gelangen, welche aus der Summation einer unendlichen Zahl verschiedenster Impulse entsteht, energiereicher und daher aktiver gemacht werden. Dann wandern diese aktiven Stellen mit der Zeit, und zwar sehr schnell.

Wenn also das Resultat, dass die Geschwindigkeit der Energieübertragung von einem einzelnen Katalysatoratom zu seinem Nachbarn grösser ist als zum adsorbierten Molekül, so muss man aus der Existenz der heterogenen Katalyse selber folgern, dass eine verhältnismässig sehr grosse Anzahl der benachbarten Atome des festen Körpers

[1]) H. S. Taylor, J. physical Chem. 30, 162. 1926.

sich im Zustand der erhöhten Energie gleichzeitig befinden, so dass jedes einzelne Atom in der Mitte dieser Gruppe keinen Energieverlust durch Energieausgleich mit seinen Nachbarn erleiden kann. Da bei der gewöhnlichen Katalyse die adsorbierten Moleküle reagieren, und folglich die Aktivierungsenergie auf sie übertragen wird, so muss die Zeit, welche zu einer solchen Übertragung erforderlich ist, falls sie in einem Elementarakt geschieht, kleiner oder gleich der Zeit des Verbleibens dieser Gruppe auf dem Grat solch einer Energiewelle sein und grösser als die Zeit der Energieabgabe von einem energiereichen Einzelatom des Katalysators zu seinen normalen Nachbarn im Gitter.

Dies ist von Interesse im Zusammenhang mit der Theorie von J. J. Thomson[1]), der für eine derartige Fluktuationswelle eine Länge von 10^5 aneinandergereihten Atomen und eine Periode von etwa 10^{-13} sec angibt.

Experimenteller Teil.

Vorversuche mit dynamischer Methode.

In den unteren Teil eines fast horizontalen Katalysationsrohres, welches aus Quarz bestand und lose mit Heizdraht umwickelt wurde, um den Durchgang des Lichts einer Quarzquecksilberlampe (10 cm Abstand) zu ermöglichen, wurde schwarzes Palladiumasbest (10%ig) von Heraeus gelegt. Dämpfe von 1 cm³ flüssigen Stoffes in 5 Minuten bei 195° bis 270° wurden durchgeführt und die entwickelte Wasserstoffmenge gemessen. Wie durch Nullversuche ohne Katalysator festgestellt wurde, verändert sich das Volumen beim Durchleiten von Cyclohexan und Äthylalkohol bei der Beleuchtung nicht.

Der verwendete Palladiumkatalysator war zu inaktiv, um die Dehydrierung des Cyclohexans bemerkbar zu machen. Auch die Beleuchtung veränderte nichts.

Äthylalkohol [welcher praktisch, sowie auch theoretisch[2]) leichter in Gegenwart von Metallkatalysatoren dehydriert] gab eine merkbare Wasserstoffentwicklung bereits bei 195°[3]) und dehydrierte bei höheren Temperaturen sehr rasch. Auch da wurde die Reaktions-

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **47**, 375. 1924. Vgl. dazu: Polanyi und Wigner, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 439. 1928. Frenkel, Z. Physik **62**, 49. 1930.
[2]) A. Balandin, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 167. 1929. [3]) Die Dehydrierung von Alkoholen in Gegenwart von Palladium ist noch fast ununtersucht geblieben. Bei Sabatier (La catalyse etc., S. 165. Paris 1920) ist nur der Fall der Dehydrierung von Benzhydrol bei 280° zitiert, den Knoevenagel untersucht hat.

geschwindigkeit durch Beleuchtung nicht geändert. Die scheinbare Aktivierungsenergie ergab sich aus Versuchen bei 217° und 257° zu etwa 14000 cal/Mol.

Da die Grösse des theoretisch zu erwartenden Effekts nahe an der durch Versuchsfehler gegebenen Grenze bei der dynamischen Methode lag, so wurde ein anderes Verfahren angewandt, dessen absolute Empfindlichkeit einige hundertmal grösser war.

Statische Methode.

Als Katalysator diente ein Palladiumblech mit einseitig bestrahlter Oberfläche von 68 cm², welches früher zu Versuchen der Hydrierung von Chinon gebraucht worden war. Die Beleuchtungsintensität wurde verstärkt, indem unten ein parabolischer Spiegel angebracht wurde. Die Entfernung des Katalysators von der Lampe war dieselbe wie früher. Die Lampe verbrauchte 375 Watt. Es wurde

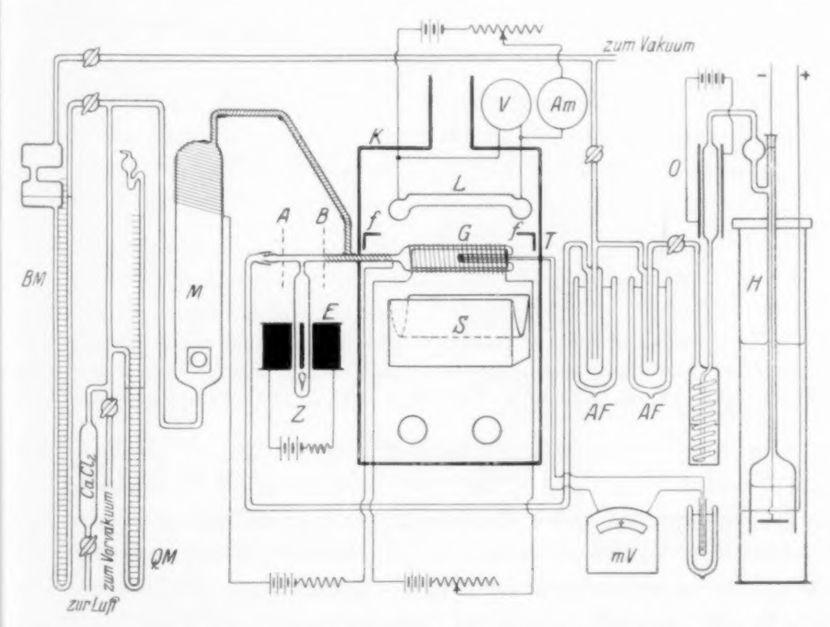


Fig. 1. L = Quecksilberlampe, G = Reaktionsgefäss, S = Spiegel, E = Elektromagnet, Z = Zerschlagventil, M = Quarzmanometer, QM = Quecksilbermanometer, BM = Bromnaphthalinmanometer, H = Elektrolyseur, O = Ofen mit *Pd*-Asbest, AF = Ausfrierfallen, V = Voltmeter, Am = Amperemeter, T = Thermoelement, mV = Millivoltmeter zum Thermoelement, K = Kasten, f = Fächer zum Einschieben eines Schirms.

Cyclohexan dehydriert, welches dreimal mehr Wasserstoff als Alkohol entwickelt[1]).

In der Fig. 1 ist das Schema des Apparats wiedergegeben. Das Katalysationsgefäss, in welches das Palladiumblech eingeschmolzen war, und die benachbarten Teile bestanden ganz aus Quarz und standen mittels einer Quarzkapillare mit einem BODENSTEINschen Quarzmanometer[2]) in Verbindung. Alle Teile, sowie das Manometer, wo beim Versuch sich Dämpfe der Substanz befanden, waren, um eine Kondensation zu vermeiden, mit Draht zur Heizung umwickelt; das Katalysationsgefäss konnte bis zu einer höheren, der Reaktion entsprechenden Temperatur, in derselben Weise erhitzt werden; bei den Versuchen ohne Bestrahlung wurde durch die Wicklung ein stärkerer elektrischer Strom hindurchgeschickt, weil die Bestrahlung die Temperatur des Katalysators ihrerseits um einige Grade erhöhte.

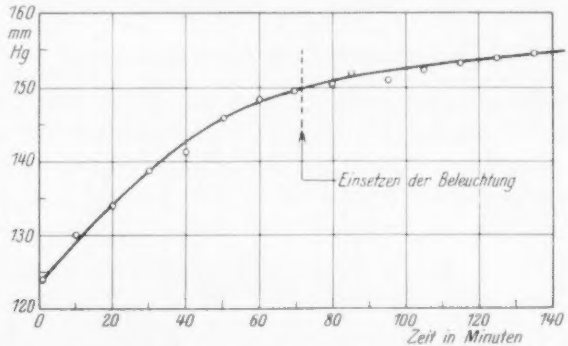


Fig. 2. Temperatur 213 ± 0·1°, ausser dem unmittelbar nach dem Einsetzen der Beleuchtung folgenden 25-Minuten-Intervall, wo die Temperaturschwankungen etwas grösser waren. Vor dem Versuch wurde 25 mm Wasserstoff eingeführt.

Im Innern des Gefässes befand sich das Thermoelement. Vor dem Versuch wurde das Gefäss mit dem Katalysator evakuiert, bis im Entladungsrohr keine Entladung mehr stattfand, mehrmals mit Wasserstoff (aus einem Elektrolyseur, durch *Pd*-Asbest gereinigt, mit Schwefelsäure getrocknet und vorsichtshalber noch mit flüssiger Luft ausgefroren) gespült. Bei dieser Spülung wurde die Temperatur abwechselnd erhöht und erniedrigt.

[1]) Aus Cyclohexan in Gegenwart von Palladium bei Temperaturen unter 300° bildet sich Benzol und Wasserstoff. Die Reaktion ist von ZELINSKY gefunden und eingehend untersucht worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3678. 1911. **56**, 1249. 1923).
[2]) M. BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Ch. **85**, 301. 1913.

Vor dem eigentlichen Versuch wurden in das System einige Millimeter Wasserstoff eingeführt, dann wurde die Quarzkapillare an der Stelle *A* abgeschmolzen. Nun wurde durch eine elektromagnetische Vorrichtung eine Ampulle mit Cyclohexan in *Z* zerschlagen, wodurch sich der Raum mit diesen Dämpfen unter vermindertem Druck erfüllte. Alsdann wurde die Quarzkapillare an der Stelle *B* abgeschmolzen. Somit wurden Hähne im Reaktionssystem vermieden. Gleich nachher erfolgte die eigentliche Messung der Änderung des Druckes mit und ohne Bestrahlung.

Auf Fig. 2 ist eine typische Kurve dargestellt. Wie zu ersehen ist, bringt das Palladiumblech eine schwache und allmählich sich verlangsamende Dehydrierung des Cyclohexans hervor. Mit dem Einsetzen der Bestrahlung wurden keine Knicke in der Kurve beobachtet. Dies zeigt, dass auch unter diesen Versuchsbedingungen keine Wirkung der ultravioletten Strahlung auf die Dehydrierungskatalyse zu beobachten war.

Energieschätzung.

Die Schätzung der auf den Katalysator fallenden Strahlungsenergie der Quecksilberlampe kann auf Grund der Energie des durch die Lampe hindurchgeschickten elektrischen Stroms und unter der Berücksichtigung der möglichen Verluste geschehen[1]):

Stromenergie in der Lampe	375·0	Watt
Daraus wird in Licht verwandelt (von 41 bis 48 %)	0·4	,,
Verluste auf dem Wege zum Katalysator . . .	0·5	,,
Aus der Gesamtmenge ausgestrahlten Lichts fällt auf den Katalysator ein (aus geometrischen Gründen)	0·0595	,,
Wirkung des Spiegels (schätzungsweise) . . .	1·7	,,
Umrechnungszahl von Watt in cal/sec	0·24	,,

In 1 Sekunde fällt auf den Katalysator die Energie:

$$375 \cdot 0{\cdot}4 \cdot 0{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}0595 \cdot 1{\cdot}7 \cdot 0{\cdot}24 = 1{\cdot}82 \text{ cal.}$$

Diese Zahl scheint etwas zu klein zu sein, weil das Reaktionsgefäss sich unter der Lampe befand, wo die Strahlung am intensivsten ist; die Koeffizienten, welche die Lichtverluste und die Ökonomie berücksichtigen, sind etwas zu klein genommen.

[1]) Vgl. WEIGERT, Optische Methoden usw., S. 292. Leipzig 1927. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **85**, 329. 1913.

Vorsichtshalber verwerfen wir noch den infraroten Teil des Spektrums, welchen wir zu 20% der gesamten Energie des Spektrums annehmen[2]). Die auf den Katalysator auffallende Strahlungsenergie pro Sekunde ist dann gleich

$$q = 1{\cdot}46 \text{ cal.}$$

Nun wird das auffallende Licht durch die oberflächliche Schicht von Palladium teilweise reflektiert (etwa 50%, siehe oben), teilweise weiter durchgelassen; nur ein kleiner Teil der Energie (1 bis 3%) wird von ihr absorbiert. Diesen für uns wichtigen Teil kann man aus der Formel

$$J = J_0 e^{-ml}$$

(J_0 = einfallende Intensität, J = Intensität nach dem Durchgang einer Schichtdicke l) berechnen, da die Absorptionskoeffizienten

$$\varkappa = \frac{\lambda \cdot m}{4\pi}$$

(λ = Wellenlänge) von Drude[2]) aus Versuchen über Reflexion an verschiedenen Metallen auf Grund der Wellentheorie des Lichts mit ziemlicher Genauigkeit ermittelt worden sind. Palladium wurde nicht untersucht, aber für Platin hat Drude experimentell $\varkappa = 2{\cdot}06$ gefunden. Wir werden diese Zahl auch für unseren Fall annehmen. Dieser Wert bleibt bei $\lambda = 650$ und 589 $\mu\mu$ konstant[3]), deshalb werden wir rechnen, dass keine grosse Dispersion dieses Wertes vorhanden ist. Für l (Dicke der Oberflächenschicht) setzen wir den röntgenometrisch bestimmten Durchmesser der Palladiumatome $2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ cm ein. Obwohl man erwarten kann, dass $\varkappa$ für kleine Schichten andere Werte hat, so hat doch Hauschild[4]) gezeigt, dass bei sehr dünnen Schichten $\left(\frac{l}{\lambda} = 0{\cdot}005\right)$ $\varkappa$ wieder denselben Wert wie für die kompakten Metalle erhält, so dass unsere Annahme gerechtfertigt scheint.

Wir nehmen ferner an, dass jedes Lichtquant, auch ein sehr grosses, nur ein Molekül zersetzt. Für die chemische Reaktion wird von seiner Energie nur 15000[5]) bis 20000 cal (Aktivierungsenergie)

---

[1]) Siehe Weigert, Optische Methoden usw., S. 293. Die Energie des infraroten Teiles macht bei 200 Watt 15·4%, bei 400 Watt 19·4% der gesamten Energie des Spektrums aus. [2]) Drude, Wied. Ann. **39**, 481. 1890. Vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. **18**, 552. 1928. [3]) Drude, Wied. Ann. **39**, 537. 1890. [4]) Hauschild, Ann. Physik (4) **64**, 816. 1920. [5]) Die Aktivierungsenergie der Dehydrierung von Cyclohexan in Gegenwart von Palladium ist zu 15300 cal/Mol ermittelt worden (Zelinsky und Balandin, Z. physikal. Ch. **126**, 277. 1927).

verbraucht, und der grösste übrige Teil dissipiert in Form von Wärmeenergie, welche somit aus der Energiesumme fortfällt.

Zur Durchführung der Berechnung ist die Kenntnis der Energieverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe nötig, damit man die Absorption von Licht verschiedener Wellenlängen und die Anzahl Quanten jeder Frequenz berechnen und durch Summation deren gesamte Anzahl und folglich auch die mögliche Zahl der zerlegten Moleküle erfahren kann. Dies ist in der folgenden Tabelle geschehen, deren erste zwei Zeilen von WEIGERT entnommen sind:

Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Intensität J in willkürl. Einheiten (REEVE)	Auf den Katalysator einfallende Energie $q_\lambda = q \cdot \frac{i_\lambda}{\Sigma i_\lambda}$ cal sec	Von der Oberflächenschicht absorbierter Anteil der Intensität $a_\lambda = \frac{J^1}{J}$ $= 1 - e^{-\frac{4\pi\varkappa}{\lambda} \cdot 2.8 \cdot 10^{-8}}$	Energie von $6.06 \cdot 10^{23}$ Quanten entsprech. der Wellenlänge λ Q_λ in cal	Zahl der in 1 Sekunde absorbierten Quanten, entsprechend d. Wellenlänge λ, divid. durch $6.06 \cdot 10^{23}$ $N_\lambda = \frac{0.5\, a_\lambda q_\lambda}{Q_\lambda}$
248·5	7·1	0·0071	0·0287	111960	$0.9 \cdot 10^{-9}$
254	39·5	0·0393	0·0281	109540	$5.0 \cdot 10^{-9}$
265.5	35·1	0·0350	0·0269	104790	$4.5 \cdot 10^{-9}$
270	6·6	0·0066	0·0265	103050	$0.9 \cdot 10^{-9}$
275	2·3	0·0023	0·0260	101170	$0.3 \cdot 10^{-9}$
280·5	20·3	0·0202	0·0256	99190	$2.6 \cdot 10^{-9}$
290	17·9	0·0178	0·0246	95940	$2.3 \cdot 10^{-9}$
297	32·7	0·0326	0·0241	93670	$4.2 \cdot 10^{-9}$
303	82·5	0·0821	0·0236	91820	$10.6 \cdot 10^{-9}$
313·5	213·0	0·2121	0·0228	88750	$27.2 \cdot 10^{-9}$
334	9·4	0·0094	0·0214	83300	$1.2 \cdot 10^{-9}$
366·5	326·0	0·3246	0·0196	75910	$41.9 \cdot 10^{-9}$
406·5	111·4	0·1109	0,0177	68440	$14.4 \cdot 10^{-9}$
436	166·6	0·1659	0·0165	63810	$21.5 \cdot 10^{-6}$
546	189	0·1882	0·0132	50960	$24.4 \cdot 10^{-9}$
579	207	0·2061	0·0124	48050	$26.6 \cdot 10^{-9}$
	$\Sigma i_\lambda = 1466.4$	$\Sigma q_\lambda = 1.46$			$\Sigma N_\lambda = 188.5 \cdot 10^{-9}$.

Da die gesamte Anzahl Quanten (durch die AVOGADROsche Zahl dividiert), welche in 1 Sekunde von der oberflächlichen Schicht der Katalysatoratome absorbiert werden, $N = 1.88 \cdot 10^{-7}$ beträgt, so sollten auch so viele Mole Cyclohexan zersetzt werden, was umgerechnet

$$1.88 \cdot 10^{-7} \cdot 3 \cdot 22400 \cdot 60 \cdot 65 = 49.3 \text{ cm}^3$$

Wasserstoff (NTP) in 65 Minuten ergibt; dies macht nach den Gasgesetzen 430 cm³ Wasserstoff bei den Versuchsbedingungen, 213° C und 155 mm Druck, aus. Da das Volumen des Reaktionsgefässes

nahezu genau 250 cm³ betrug, und der Druck 155 mm war, so müsste die Entstehung von 430 cm³ Gas eine Druckzunahme von

$$\frac{430 \cdot 155}{250} = \mathbf{266{\cdot}7\ mm\ (berechnet)}$$

erzeugen[1]).

Experimentell ist nach dem Einsetzen der Beleuchtung von der 70. bis zur 135. Minute, wie aus der Fig. 2 ersichtlich, eine Druckzunahme von nur 5 mm erzeugt worden; aus dem Charakter der Kurve ist zu schliessen, dass nicht weniger als die Hälfte davon (2·5 mm) unbedingt von der Dunkelreaktion stammen müssten, somit könnte in 65 Minuten durch Licht eine Druckzunahme von höchstens

2·5 mm (beobachtet)

hervorgerufen sein.

Schluss.

Wie aus den letzten, fettgedruckten Zahlen zu ersehen ist, kann man mit der Genauigkeit von etwa 1% von der auf Grund ungünstiger Annahmen berechneten, theoretisch möglichen Ausbeute sagen, dass das ultraviolette und sichtbare Licht keine Reaktionsbeschleunigung der Dehydrierungskatalyse bewirkt.

Daraus können die im Anfang erwähnten Schlussfolgerungen über die Beschaffenheit der Oberfläche bzw. die Geschwindigkeit der Energieübertragung gezogen werden.

Diese Arbeit ist im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden.

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein möchte ich für sein Interesse und für die Überlassung der Hilfsmittel des Instituts meinen besten Dank aussprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. P. Günther bin ich für wertvolle Hinweise während der Arbeit zu Dank verpflichtet.

[1]) Nach dem Einsetzen der Beleuchtung müsste die Kurve eigentlich sehr steil ansteigen (mit der Tangente $\frac{266{\cdot}7}{65}$ mm pro Minute), um fast auf einmal parallel zur Abszissenachse infolge des erreichten Reaktionsgleichgewichts zu werden.

Berlin, 22. Juni 1930.

Photodichroismus und Photoanisotropie. VII[1]).

Der Einfluss der Farbe des erregenden Lichtes auf den induzierten Photodichroismus.

Von

Fritz Weigert, Leipzig und **Jitaro Shidei**, Kyoto.

Mit 30 Figuren im Text.

(Eingegangen am 24. 6. 30.)

Die Versuche bezwecken eine Erweiterung der provisorischen Resultate der III. Mitteilung dieser Serie. Bei Anwendung reiner Farben ergaben sich Kurventypen für die Abhängigkeit des Dichroismus von der Erregungszeit, die für jedes Spektralgebiet andere waren. Die nicht sensibilisierten photographischen Schichten sind also ausgesprochen „farbentüchtig" und reagieren auf jede Spektralfarbe in qualitativ charakteristischer Weise. Ein sehr überraschendes Resultat erbrachte die eingehende Diskussion der Kurventypen. Sie lassen sich nämlich durch die Superposition verschiedener Anteile von drei Haupttypen im Rot, Grün und Blau beschreiben, so dass hier ein photochemisches Analogon zu den bekannten Dreifarben-Mischungsregeln für die Farbenempfindungen im Auge vorliegt. Die Farbentüchtigkeit ist ein neuer photographischer Effekt, durch den unsere Kenntnis des latenten photographischen Bildes erweitert wird.

Inhalt.

In der III. Mitteilung wurden einige orientierende Versuche beschrieben, aus denen hervorging, dass der induzierte Photodichroismus nach Entwicklung polarisiert erregter, klarer, photographischer Schichten deutliche quantitative Unterschiede zeigte, je nachdem langwelliges oder kurzwelliges Erregungslicht verwendet wurde. Zur Reinigung des Lichtes wurden aber lediglich gewöhnliche Farbfilter verwendet, die sehr breite Spektralgebiete hindurchliessen (vgl. Fig. 1 der III. Mitteilung). Es ergab sich als allgemeines Resultat, dass

---

[1]) I. bis III. Mitteilung: F. Weigert, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 377, 389. **4**, 83. 1929. IV. Mitteilung: F. Weigert und E. Elvegård, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 209. 1929. V. und VI. Mitteilung: F. Weigert und M. Nakashima, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 258. 1929. **7**, 25. 1930.

langwellige Lichter vorwiegend negativen induzierten Photodichroismus erzeugen und kurzwellige positiven. Die Vorzeichenbenennung ist die allgemein in dieser Serie von Mitteilungen gebrauchte[1]): Der Dichroismus ist positiv, wenn die Durchlässigkeit in der optischen Achse des photoanisotropen Objektes am grössten ist, negativ, wenn sie am kleinsten ist. Wir haben jetzt die Versuche unter Verwendung der strengen monochromatischen Universal-Lichtfilter nach CHRISTIANSEN[2]) wieder aufgenommen.

I. Methodik.

Die Methodik war im wesentlichen dieselbe, die in der II. und III. Mitteilung beschrieben wurde. Als Versuchsmaterial wurden wieder nicht sensibilisierte, also nicht farbenempfindliche Imperial-Gaslight-Plates, Warm Tone, einer einzigen Emulsion verwendet, die mit dem physikalischen Paraphenylendiamin-Silber-Entwickler von LUMIÈRE und SEYEWETZ vor dem Fixieren entwickelt wurden. Die Messung des Dichroismus erfolgte nach der Differentialmethode im Dichrometer im roten Licht (Filterrot-Gelatine). Die gleichfalls notwendige Bestimmung der Schwärzung der entwickelten Felder wurde halb automatisch mit dem Densographen von GOLDBERG gleichfalls im Rot durchgeführt.

Variiert wurden: 1. die Wellenlänge, 2. die Energie, 3. die Einwirkungsdauer des erregenden Lichtes, 4. die Konzentration, 5. die Temperatur und 6. die Einwirkungsdauer des Entwicklers. Zu mehr orientierenden Versuchen wurden auch einige Versuche unter Verwendung des physikalischen Quecksilberentwicklers von LUMIÈRE und SEYEWETZ ausgeführt, die am Schluss zu besprechen sind.

Wegen der grossen Anzahl der unabhängigen Variabeln, deren Einfluss zu untersuchen war, mussten sehr viel Einzelmessungen (mehr als 10000) ausgeführt werden, so dass wir uns zunächst auf die Messungen im Rot beschränkten. Dies schien auf Grund der Tabelle 14 der III.[3]) Mitteilung erlaubt, aus der hervorging, dass der Dichroismus im Grün und Blau allerdings von den Messungen im Rot abweicht, dass aber der Verlauf in Abhängigkeit von den Erregungs- und Entwicklungsbedingungen für alle drei Farben vergleichbar war. Ausserdem war, besonders bei den stark erregten und entwickelten Feldern

[1]) II. Mitteilung, S. 395. [2]) F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Ch. **130**, 607. 1927. E. ELVEGÅD, H. STAUDE, F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 149. 1929. [3]) Loc. cit. S. 108.

der Silberniederschlag so dunkel, dass überhaupt nur Messungen im Rot möglich waren.

Von der früheren Methodik wurde in folgenden Punkten abgewichen:

1. Lichthoffreiheit der Platten. Einen wesentlichen Fortschritt gegen die früheren Messungen erzielten wir durch einen Lichthofschutz der Versuchsplatten. Die immerhin noch vorhandene geringe Trübung der Imperial-Gaslight-Plates hatte früher zu starken Lichthöfen durch Totalreflexion an der zweiten Glasfläche geführt. Wegen der komplizierten Verhältnisse bei Reflexion von linear polarisiertem Licht wurden hierdurch die einfachen Bestrahlungsbedingungen gestört. Nach verschiedenen Versuchen mit bekannten Lichthofschutzmitteln erwies sich eine Schwarzfärbung der hinteren Glasfläche mit echter japanischer Tusche besonders wirksam. Die Tusche wurde mit wenig Wasser sehr sorgfältig angerieben und mit einem Pinsel auf der Rückseite jedes einzelnen Streifens in dreifacher dünner Schicht aufgetragen. Wie vollständig der Schutz ist, geht aus der

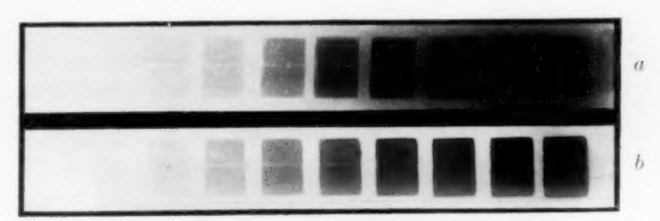


Fig. 1. Exponierte und entwickelte Plattenstreifen ohne (*a*) und mit (*b*) Lichthofschutz.

Fig. 1 hervor, in der zwei gleichartig belichtete Streifen ohne und mit Lichthofschutz wiedergegeben sind. Die Tusche haftete im Entwickler und dem von Lumière und Seyewetz empfohlenen schwach alkalischen Fixierbad gut an der Glasoberfläche und wurde erst im Waschwasser vorsichtig entfernt. Alle Versuchsstreifen hatten diese Vorbehandlung erfahren.

2. Das Entwicklerrezept wurde gegen früher etwas verändert, da die von Lumière und Seyewetz angegebene Lösung A, die Silbernitrat und Natriumsulfit enthielt, wenig haltbar war. Die beiden Salze wurden deshalb erst vor der Entwicklung gemischt. Es werden folgende Vorratslösungen hergestellt:

A_1. 45 g Na_2SO_3 (sicc.) auf 250 cm³ H_2O.

A_2. 18·75 cm³ 10%ige $AgNO_3$-Lösung auf 250 cm³ auffüllen.

B. 1 g Paraphenylendiamin (freie Base), 1 g Na_2SO_3 (sicc.) in 50 cm³ H_2O.

Zur Mischung giesst man zunächst 20 cm³ A_1 in 20 cm³ A_2 und fügt unmittelbar vor der Entwicklung 4 cm³ B hinzu. Diese Mischung bezeichnen wir als Normal-Entwickler. Er entspricht der doppelten Verdünnung der Vorschrift von Lumière und Seyewetz.

3. Bei der Reinigung des Lichts mit den Christiansen-Filtern strebten wir möglichst hohe Lichtstärke und Reinheit an. Wir erreichten das Ziel in diesen Versuchen nicht durch Autokollimation wie in Mitteilung IV und V, sondern entsprechend den Versuchen von Staude (l. c.) durch Vergrösserung der Brennweite der

abbildenden Linse am Filterkondensor. Die Masse für die Anordnung sind in der schematischen Fig. 2 eingetragen. Die Filterlinse hatte eine Brennweite von 65 cm, und man konnte jetzt die Kondensorblende, die in einem Abstand von 130 cm abgebildet wurde, erheblich grösser nehmen als früher, was einen grossen Lichtgewinn bedeutet. Die Blende hatte die Form eines Rechtecks von 1·5/2·5 cm,

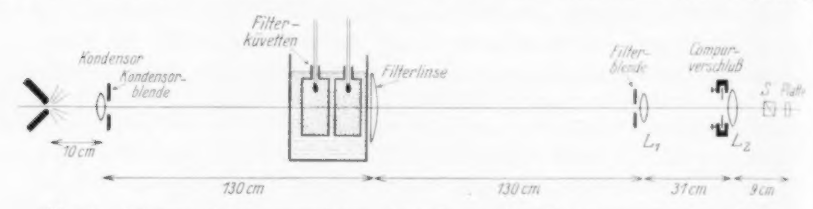


Fig. 2. Schema der verwendeten Anordnung für die CHRISTIANSEN-Filter.

das auf einer gleichartigen Pappblende als Filterblende abgebildet wurde. Zur vollkommenen Ausnutzung des Lichts wurde das Bild des Kohlebogens mit Hilfe einer in der Filterblendenebene angebrachten Linse L_1 in der kurzbrennweitigen Linse L_2 abgebildet, die das rechteckige Blendenbild in einer Grösse von 3/5 mm auf die Versuchsplatte zweimal projizierte, nachdem die Strahlung das SÉNARMONT-Prisma S passiert hatte. Die Linse war mit einem photographischen Compurverschluss verbunden. Wegen des grossen Abstands der Filterküvetten

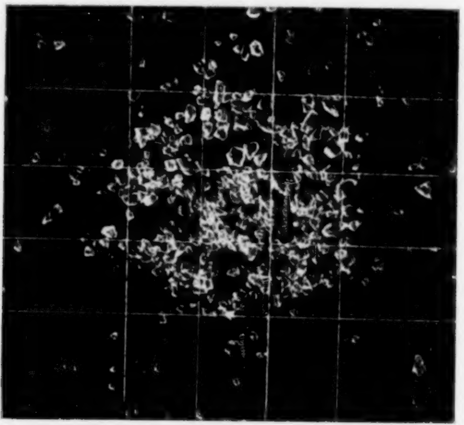


Fig. 3. In den Filterküvetten verwendetes Glaspulver (Dunkelfeldaufnahme in natürlicher Grösse), das in 10 cm Schichtdicke eine besonders wirksame Lichtreinigung bewirkte.

von dem kurzbrennweitigen Quarzkondensor wurde in ihnen das Bogenbild mit einem Durchmesser von etwa 7 cm abgebildet. Als CHRISTIANSEN-Filter wurden deshalb zwei grosse Küvetten mit angeschmolzenen geschliffenen Endplatten von Schott und Gen., Jena, von 10 cm Durchmesser und 5 cm Dicke, verwendet. Da das Licht 10 cm des Glas-Methylbenzoatgemisches passieren musste, war ein verhältnismässig grobes Glaspulver erforderlich. Wir glauben in dieser Anordnung

ein Optimum gefunden zu haben und geben in Fig. 3 eine photographische Aufnahme des verwendeten Glaspulvers in natürlicher Grösse. Wir wollen noch darauf hinweisen, dass bei Verwendung des Filterkondensors mit langer Brennweite die früher empfohlenen einfachen Wasserbäder die Abbildung der Blende verschlechtern, so dass wir einen Trog mit Abschlussplatten aus Spiegelglas verwenden mussten (käuflicher Aquariumtrog). Für die Konstanthaltung der Temperatur genügte ein guter Rührer und ein einfacher Toluolregulator, oder in der Nähe der Zimmertemperatur das Regulieren mit der Hand. Die Temperatur musste innerhalb der Filterküvetten durch zwei kleine Thermometer gemessen werden, da sich bei der dicken Glas-Methylbenzoat-Schicht die Temperaturgleichheit beim Wechsel der Thermostatentemperatur erst nach etwa $^1/_2$ Stunde einstellte.

Da nach der Theorie der CHRISTIANSEN-Filter niemals eine vollständige Auslöschung des filterfremden Lichts erfolgen kann, wurden, besonders zur Ausschaltung des kurzwelligen Lichts, geeignete Filter (Filterrot, Kaliumbichromat, Kaliumchromat) verwendet. Ihre Auswahl geschah durch folgende einfache Methode: Unmittelbar vor der rechteckigen Filterblende wurde ein grosser weisser Blendenschirm angebracht, der das zerstreute filterfremde Licht von den Versuchsobjekten abhalten sollte. Bei Beobachtung dieses zerstreuten Lichts mit einem Handspektroskop sah man für das Spektralgebiet des Filterlichts eine ausgesprochene dunkle Bande. Man suchte nun das Schutzfilter so aus, dass seine Absorptionskante noch in einem gewissen Abstand von der dunklen Bande lag, so dass das Filterlicht nicht zu sehr geschwächt wurde. In der Fig. 4 ist zweimal das vom Filter durchgelassene Spektralgebiet und die dunkle Bande im filterfremden Licht wiedergegeben, wie sie im Spektroskop in der Umgebung der Filterblende erscheint. Die Temperatur des Thermostaten war 32·1°, so dass das Filterlicht einem engen Spektralgebiet bei 500 mμ entsprach.

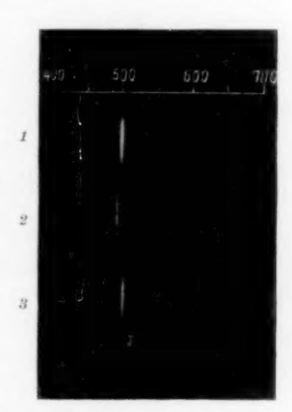


Fig. 4. Gitterspektrogramm des Filterlichts bei 500 mμ (*1* und *3*) und der dunklen Bande (*2*) im zerstreuten Licht in unmittelbarer Nachbarschaft der Filterblende.

Mit Hilfe dieser Bande, die auffallend scharf ist, lässt sich die Lage des Maximums des Filterlichts viel leichter feststellen als durch Beobachtung des Filterlichts selbst. Die Tabelle 1 gibt für die von uns verwendete Glassorte die zu jeder Wellenlänge des Filterlichts gehörige Temperatur t.

4. Energiemessung. In der dritten Zeile der Tabelle ist die Beleuchtungsstärke an der Stelle der Versuchsplatten in unserer Anordnung ohne (E) und mit Schutzfilter (E') angegeben. Sie wurde mit einer klein abgeblendeten Thermosäule nach VOEGE von ZEISS gemessen. Die Eichung der Thermosäule wurde mit einer bekannten Normalglühlampe durchgeführt. Diese Angaben gelten nur der Grössenordnung nach, da die zur Beleuchtung verwendete selbstregulierende 10 Amp.-Bogenlampe ohne weitere Kontrolle am Stadtnetz brannte, so dass Abweichungen bis etwa 30% vorkommen können. Der Verlauf der Energie E ohne Schutzfilter mit abnehmender Wellenlänge ist aber durchaus im erwarteten Sinne, da die schwarze

Tabelle 1.

λ	680	660	640	620	600	590	580	570 $m\mu$
t	13·8	14·5	16·2	18·0	19·5	20·5	21·5	22·6°
E	287	248	210	185	184	165	155	137 · 10^{-5} cal/cm² · sec.
E'	168	145	108	157	138	112	95	69 · 10^{-5} cal/cm² · sec.
Schutzfilter	Rot II			$K_2Cr_2O_7$				

λ	560	540	520	500	480	440 $m\mu$
t	23·7	26·0	28·7	32·1	36·0	45·50°
E	86	81	64	43	24·5	10·5 · 10^{-5} cal/cm² · sec.
E'	70	60	34	18·8	16·5	6·3 · 10^{-5} cal/cm² · sec.
Schutzfilter	K_2CrO_4				$CuSO_4$	

Strahlung stark abnimmt und die Halbwertbreite des von den CHRISTIANSEN-Filtern durchgelassenen Spektralgebiets immer enger wird[1]).

5. Zur Variation der Intensität des Erregungslichts wurde bei einigen Versuchen unmittelbar vor der abbildenden Linse L_2 in Fig. 2 ein verschiebbarer Graukeil nach GOLDBERG angebracht. Dadurch konnte das Doppelfeld auf der Versuchsplatte in gleichmässiger Weise geschwächt werden.

Die Lichtschwächung bei den verschiedenen Keileinstellungen wurde gleichfalls mit der Thermosäule (für 600 mμ) ermittelt und ergab für die vier benutzten Intensitätsstufen A bis D die in der Tabelle 2 angegebenen Beleuchtungsstärken und relativen Intensitäten.

Tabelle 2.

Belichtungsstufen	A	B	C	D
Auffallende Energie bei $\lambda = 600$ mμ	173	34·7	18·3	9·5 · 10^{-5} cal/cm² · sec.
Relative Intensität	1	0·2	0·105	0·055

6. Die Darstellung der Messungsergebnisse war in der früheren Mitteilung III nur ein tabellarische. Es wurde in die Tabellen der gemessene Dichrometerwinkel 2α in Abhängigkeit von Belichtungs- und Entwicklungsdauer eingetragen. Wegen der für beide Variabeln zunehmenden Schwärzung der entwickelten Felder lassen sich aber diese Werte nicht unmittelbar vergleichen. Es wurde deshalb der „Relative Dichroismus" berechnet, indem aus 2α durch Multiplikation mit 0·015 der Dichroismus D ermittelt wurde[2]), der die Differenz der Extinktion in Richtung des elektrischen und magnetischen Vektors der erregenden polarisierten Strahlung angibt. Dann wurde durch die im Densographen gemessene Extinktion S dividiert.

[1]) Vgl. hierzu V. Mitteilung: S. 268, Fig. 19. [2]) Vgl. II. Mitteilung: S. 394, 399. III. Mitteilung: S. 90.

und man erhält durch Multiplikation des Quotienten mit 100 den Prozentgehalt des Silbers, das in dichroitischer Form vorliegt. Diese Funktion D/S berechnet sich einfach nach $1\cdot5\ 2\alpha/S$.

Der photographische Sinn dieser Art der Darstellung geht vielleicht am klarsten aus der Fig. 5 hervor. Sie stellt dreimal die Kopie desselben Plattenstreifens dar,

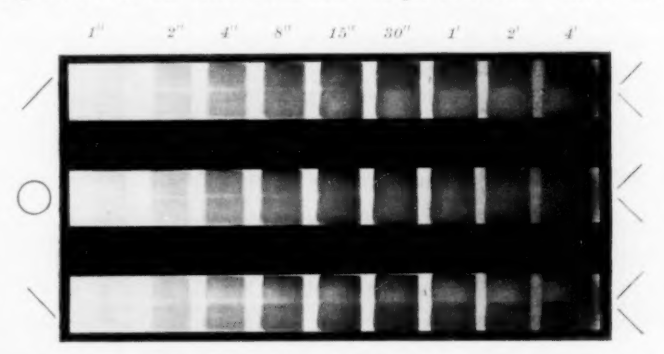


Fig. 5. Induziert photodichroitische Doppelfelder. (Erläuterung im Text)[1]).

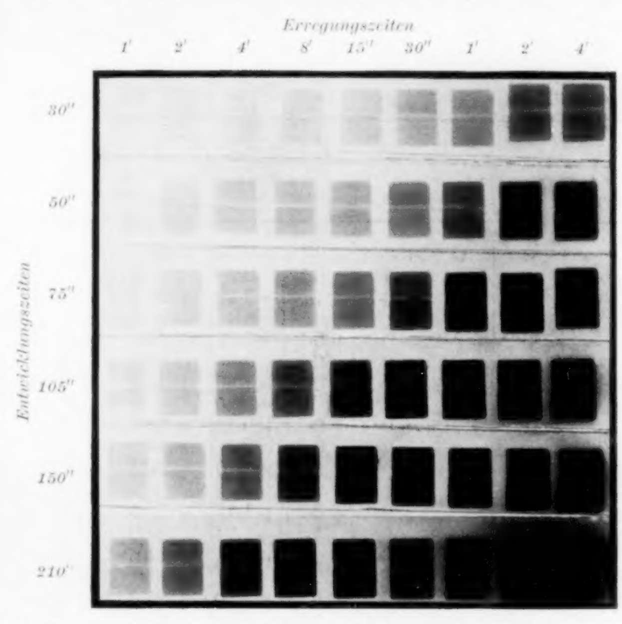


Fig. 6. Vollständige Streifenserie für verschiedene Entwicklungszeiten. Für die Dunkelfärbung der Felder geben die Angaben für S in Tabelle 3 die quantitativen Schwärzungswerte an.

[1]) Vgl. S. 336.

auf dem in üblicher Weise mit geometrisch zunehmenden Expositionszeiten von 1 Sekunde bis 4 Minuten neun Doppelfelder gedruckt und dann entwickelt waren. Die Schwingungsrichtungen des linear polarisierten Lichts für die beiden Hälften des Doppelfeldes sind auf der rechten Seite angegeben. Die mittlere Kopie wurde nun mit natürlichem, die beiden äusseren mit linear polarisiertem Licht hergestellt, dessen Schwingungsebene links angegeben ist. Man erkennt den Unterschied der Schwärzung der beiden Hälften der Doppelfelder, der nichts anderes als der Dichroismus D ist, während die im natürlichen Licht gemessene Schwärzung S selbst im mittleren Streifen sichtbar ist.

Da in diesem Fall die Hälfte der Doppelfelder, für welche die Schwingungsrichtung bei der Exposition und bei der Kopie die gleiche war, dunkler ist, liegt überall negativer Dichroismus vor. (Wir haben für dieses Beispiel einen sehr extremen Fall von S. 349 für starkes gelbes Licht bei der Exposition gewählt.)

In der Fig. 6 ist das Aussehen einer vollständigen Messungsserie wiedergegeben, aus der hervorgeht, dass die Belichtungen immer im Gebiet der normalen photographischen Exposition, also im aufsteigenden Ast der photographischen Schwärzungskurve liegen. Die Felder der verwendeten Platten haben bei kurzer Entwicklung eine rotgelbe Farbe, die mit zunehmender Entwicklung in schwarzbraun

Tabelle 3. Erregungslicht $\lambda = 560$ mμ (Chromat-Schutzfilter). Entwicklungstemperatur 26°. Messung im Rot.

Entw.-Zeit (Sek.)		Erregungszeit								
		1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′
30	2α	—	0	0	+ 0·04	+ 0·12	+ 0·32	+ 0·67	+ 1·08	+ 0·94°
	S	—	—	—	0·08	0·12	0·20	0·26	0·32	0·4
	D/S	—	—	—	+ 0·75	+ 1·50	+ 2·40	+ 3·85	+ 5·07	+ 3·50
50	2α	—	0	+ 0·03	+ 0·09	+ 0·19	+ 0·51	+ 1·20	+ 1·96	+ 1·50°
	S	—	0·06	0·15	0·3	0·4	0·5	0·58	0·67	0·80
	D/S	—	—	+ 0·30	+ 0·45	+ 0·71	+ 1·53	+ 3·11	+ 4·38	+ 2·81
75	2α	—	—	+ 0·03	+ 0·06	+ 0·23	+ 0·88	+ 1·96	+ 2·67	+ 1·75°
	S	0·08	0·14	0·3	0·57	0·74	0·9	1·02	1·13	1·32
	D/S	—	—	+ 0·15	+ 0·19	+ 0·47	+ 1·45	+ 2·88	+ 3·55	+ 1·99
105	2α	—	—	+ 0·03	+ 0·05	+ 0·25	+ 1·15	+ 2·85	+ 3·75	+ 1·50°
	S	—	0·28	0·58	0·98	1·33	1·74	2·00	2·12	2·37
	D/S	—	—	+ 0·08	+ 0·08	+ 0·28	+ 1·25	+ 2·15	+ 2·65	+ 0·95
150	2α	—	—	+ 0·04	+ 0·12	+ 0·28	+ 1·10	+ 2·60	+ 4·45	+ 0·70°
	S	0·15	0·38	0·73	1·2	1·63	2·25	2·49	2·76	2·98
	D/S	—	—	+ 0·08	+ 0·15	+ 0·26	+ 0·73	+ 1·57	+ 2·41	+ 0·35
210	2α	—	+ 0·04	+ 0·1	+ 0·35	+ 0·4	+ 0·1°	zu dunkel	zu dunkel	zu dunkel
	S	0·33	0·54	0·97	1·62	2·44	3·24	3·7	4·0	4·2
	D/S	—	+ 0·12	+ 0·15	+ 0·32	+ 0·25	+ 0·45	—	—	—

übergeht. Bei der Messung im Rot stört die Buntfarbigkeit nicht; wir sind uns jedoch darüber im klaren, dass unsere Ergebnisse nur einen kleinen Ausschnitt aus dem gesamten Erscheinungskomplex

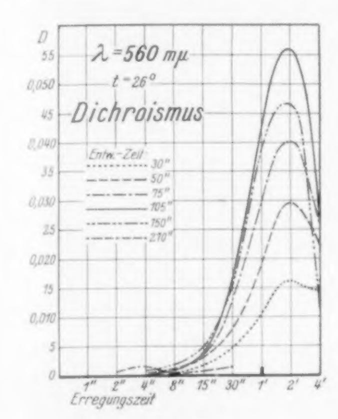


Fig. 7.

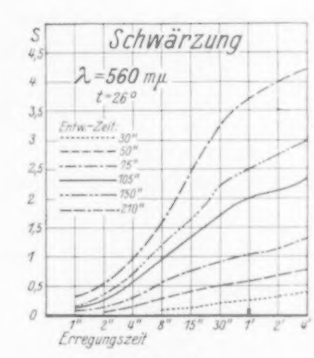


Fig. 8.

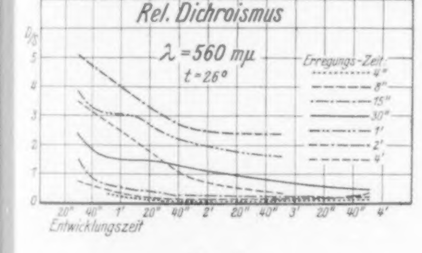


Fig. 9.

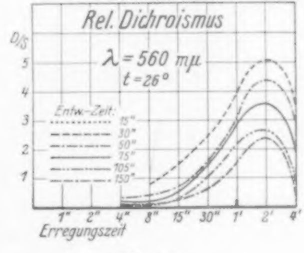


Fig. 10.

Fig. 7 bis 10. Verschiedene Arten der Darstellung der in Tabelle 3 wiedergegebenen Messungen.

Fig. 7. Abszisse Erregungszeit; Ordinate Dichroismus ($0{\cdot}015 \cdot 2\alpha$). Die dichroitischen Effekte sind nicht direkt vergleichbar, weil die Schwärzung in allen Farben verschieden ist.

Fig. 8. Abszisse Erregungszeit; Ordinate Schwärzung. Normale Schwärzungskurven, die sich nicht von Kurven unterscheiden, die in natürlichem Licht erhalten werden.

Fig. 9. Abszisse Entwicklungszeit; Ordinate Rel. Dichroismus. Die auffallende Negativierung mit zunehmender Entwicklungszeit kommt gut zum Ausdruck (vgl. S. 342).

Fig. 10. Abszisse Erregungszeit; Ordinate Rel. Dichroismus. Der charakteristische Einfluss der verschiedenen Erregungsfarben kommt in dieser Darstellung am besten zur Geltung.

wiedergeben, der vollständig in allen Farben gemessen werden müsste (vgl. dazu S. 330). Die Tabelle 3 gibt für dieselbe Serie die Resultate der Messungen an. Die Diagramme 7 bis 10 stellen verschiedene

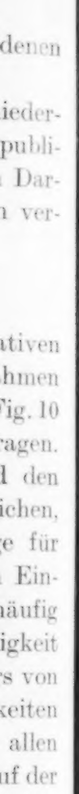
Arten der graphischen Darstellung der Messungen dar, unter denen die letzte die charakteristischste zu sein scheint.

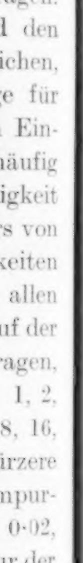
Das vollständige Versuchsmaterial, das in 54 Tabellen niedergelegt ist, soll von dem einen von uns (SHIDEI) an anderer Stelle publiziert werden. Hier soll an Hand von ausgewählten graphischen Darstellungen die Abhängigkeit des relativen Dichroismus von den verschiedenen Variabeln diskutiert werden.

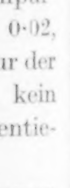
II. Einfluss der Wellenlänge des Erregungslichtes.

Da es zunächst nicht möglich ist, die Beeinflussung des relativen Dichroismus durch die Entwicklungsdauer ohne willkürliche Annahmen auszuschalten, sind in den folgenden Diagrammen entsprechend Fig. 10 stets die verschiedenen Kurven gleicher Entwicklungszeit eingetragen. Sie entsprechen den horizontalen Spalten der Tabelle 3 und den einzelnen Streifen der Fig. 6. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde die Art der Strichelung immer in derselben Reihenfolge für steigende Entwicklungszeiten gewählt, während die wirklichen Einwirkungszeiten des Entwicklers besonders vermerkt sind. Der häufig nicht ganz glatte Verlauf der Kurven ist durch die Unregelmässigkeit des Plattenmaterials und Unsicherheiten der Messungen, besonders von S bedingt. Es liegen hier natürlich genau dieselben Schwierigkeiten für die exakte Reproduzierbarkeit der Messungen vor, wie bei allen sensitometrischen Versuchen an photographischen Materialien. Auf der Abszissenachse ist der Logarithmus der Erregungszeiten abgetragen, die in den Hauptserien wie früher 1, 2, 4, 8, 15, 30 Sekunden, 1, 2, 4 Minuten betrugen und in einigen Fällen noch weiter auf 8, 16, 32 Minuten ausgedehnt wurden. In einigen Versuchen wurden kürzere Expositionen mit dem S. 332 erwähnten photographischen Compurverschluss ermöglicht, und zwar in Abstufungen von 0·005, 0·01, 0·02, 0·04, 0·1, 0·2, 0·5 und 1 Sekunde. Natürlich gelten diese Zeiten nur der Grössenordnung nach, da der technische Compurverschluss kein Präzisionsinstrument ist; sie genügten aber zur allgemeinen Orientierung über die Wirkung kurzer Erregungszeiten.

Der Anblick der Kurvenscharen in den verschiedenen Diagrammen (Fig. 11 bis 13) zeigt unmittelbar, dass jedem Spektralgebiet ein ganz bestimmter Kurventypus zukommt, der sich aber bei geringen Änderungen der Erregungsfarbe nur wenig ändert. Dies geht besonders deutlich aus den kleiner gewählten Spektralstufen zwischen 600 und 560 mμ hervor (Fig. 12). Es ist noch kein vollkommener Vergleich







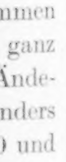


Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 11 bis 13. „Farbenspektrum" der photographischen Schicht. Kurventypen für den relativen Dichroismus D/S bei Erregung mit verschiedenen Spektralfarben. Um einen rohen Vergleich der Farbenempfindlichkeit zu ermöglichen, ist die Erregungszeit 1 Sek. in allen Diagrammen hervorgehoben. Für 600 mμ sind 2 Diagramme mit langer und kürzerer Erregungszeit wiedergegeben.

möglich, da die Erregungsenergien E' nach Tabelle 1 stark voneinander abweichen und da die spektrale photographische Empfindlichkeit verschieden ist. Wir können aber trotzdem allgemein den Kurvenverlauf in folgender Weise beschreiben.

Für die langwelligen roten Farben ist der induzierte Photodichroismus ausgesprochen negativ. Bei zunehmender Erregungszeit krümmen sich die Kurven wieder der Nullinie zu, um bei weiter fortgesetzter Erregung wieder scharf nach negativen Werten umzubiegen. Die Schwärzungskurven verlaufen aber normal (vgl. Fig. 8 auf S. 337). Mit zunehmender Entwicklungszeit ist eine zunehmende Negativierung sehr auffallend. Ausnahmen hiervon finden wir besonders bei den eingehend untersuchten hellroten Farben bei 640 und 620 mμ im Gebiet der kürzeren Erregungszeiten. Wenn man in diesen Erregungsgebieten die Tabellen in vertikaler Reihe verfolgt also die Abhängigkeit des relativen Dichroismus bei einer bestimmten Erregung von der Entwicklungszeit betrachtet, kommt man zu einem Maximum des negativen Wertes bei einer mittleren Entwicklungszeit. Der Dichroismus kann bei lange fortgesetzter Entwicklung vollkommen verschwinden.

Auf diese merkwürdige Erscheinung wurde schon bei der früheren Diskussion in Mitteilung III, als mit einem gewöhnlichen Rotfilter erregt wurde, aufmerksam gemacht. Sie kommt in den hier wiedergegebenen Diagrammen dadurch zum Ausdruck, dass die Plattenstreifen bei längerer Entwicklung erst später anfangen dichroitisch zu werden als bei kürzerer. Wir sind davon überzeugt, dass hier eine Anomalie vorliegt, denn auch gerade im Gebiet der langen Entwicklung werden die erregten Stellen auffallend stark doppelbrechend, während ein Dichroismus fast ganz fehlen kann. Die Messung der Doppelbrechung soll bei einer späteren Erweiterung unserer Versuche ausgeführt werden. Ihr starkes Auftreten ist ganz charakteristisch an die langwelligen Erregungsfarben und den negativen Dichroismus geknüpft.

Beim Übergang zu gelbroten, gelben und grünen Farben (Fig. 12) ist der induzierte Photodichroismus bei kurzen Erregungen immer noch negativ, der aufsteigende Ast überschreitet aber immer weiter die Abszissenachse nach positiven Werten. Die zweite Umkehr nach negativen Werten kommt hier nicht mehr deutlich zum Ausdruck, weil die Belichtungen nur bis zu 4 Minuten ausgedehnt wurden (Fig. 12). Dass aber auch im Grün Negativierung eintritt, geht aus dem Diagramm 14 hervor, bei dem die Belichtung weiter ausgedehnt wurde[1]).

[1]) Für diese Messungen danken wir Herrn Dr. STIEBEL.

Bis auf geringe Ausnahmen in den Anfangs-Erregungszeiten ist in diesen Spektralgebieten die zunehmende Negativierung des relativen Dichroismus mit der Entwicklungsdauer ganz allgemein. Sie äussert sich allerdings hier vorwiegend in einer Abnahme des positiven Dichroismus. Im Gelb bei 580 mμ ist der anfängliche negative Teil der Kurven nur noch bei langen Entwicklungszeiten schwach ausgebildet und verschwindet im Gelbgrün bei 560 mμ vollkommen. Die schwache Krümmung des ansteigenden Astes der Kurven verrät noch ihre Verwandtschaft mit den Kurventypen der langwelligen Farben, die auch in dem ausgesprochenen absteigenden Ast bei längerer Erregungsdauer noch vorhanden ist. Die Verkleinerung der positiven Werte mit wachsender Entwicklungsdauer ist jetzt die Regel.

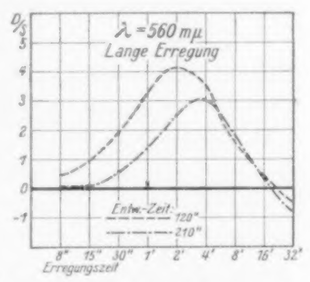


Fig. 14. Auftreten von negativem Dichroismus bei lang ausgedehnter Erregung mit grünem Licht.

Beim Übergang zu kürzeren Wellenlängen bleibt dieser Kurventypus unter allgemeiner Abflachung noch erhalten. Diese Abflachung schreitet bis zum Dunkelblau bei 440 mμ immer weiter fort, in welchem Spektralgebiet bei starken Belichtungen wieder schwache negative Effekte auftreten.

Wir betrachten die Kurventypen für die kurzwelligen Strahlen nicht als vollkommen sicher, weil wegen der schwachen Trübung unserer „Imperial-Gaslight-Plates" eine mit abnehmender Wellenlänge immer mehr verstärkte Streuung des Lichtes eintritt, die natürlich eine teilweise Depolarisation des Erregungslichtes zur Folge hat. Die Abnahme der photodichroitischen Effekte mit abnehmender Wellenlänge ist aber eine so allgemeine Erscheinung auch beim primären Photodichroismus in viel klareren Photochloridschichten und bei den ganz klaren Farbstoffschichten, dass wir sie auch für den induzierten Photodichroismus für reell halten. Ausserdem machten wir qualitativ dieselbe Beobachtung schon früher bei den selbst hergestellten Lippmann-Emulsionen, die an optischer Reinheit unser Versuchsmaterial weit übertrafen. Die Negativierung bei starken Erregungen hängt vielleicht mit der bei diesen Farben auftretenden Solarisation zusammen. Sie ist daher wohl nicht mit dem absteigenden Ast bei den längerwelligen Farben zu vergleichen, die in Erregungsgebieten auftreten, in denen noch keine Andeutung von Solarisation vorhanden ist.

Wir können auf Grund des umfangreichen Materials mit Sicherheit sagen, dass für jedes Spektralgebiet der Typus der Kurvenscharen durchaus charakteristisch ist (vgl. hierzu Kap. III). Wir können nicht etwa durch verlängerte Entwicklungsdauer eine Kurve für eine Wellenlänge — etwa 570 mμ — genau in eine Kurve einer anderen Wellenlänge — etwa 590 mμ — überführen. Wenn man bei 180 Sekunden Entwicklung auch den Anfangsteil der 570-Kurven negativieren kann, so ist ihre Neigung oder Gradation doch erheblich kleiner als die der entsprechenden 590-Kurven bei 80 Sekunden.

Durch die neuen Methoden kommt also bei der photographischen Schicht eine ausgesprochene „Farbentüchtigkeit" zur Erscheinung, die bisher noch unbekannt war[1]), und Fig. 11 bis 13 stellen ein „Farbenspektrum" dar, wie es die photographische Platte empfindet. Man ist jetzt zum erstenmal imstande folgendes photographische Problem zu lösen: Auf einer Platte sei mit einer zunächst unbekannten Wellenlänge eine Belichtungsserie im polarisierten Licht gedruckt. Durch Entwicklung unter bestimmten Bedingungen und nachherige dichrometrische und sensitometrische Messung kann man dann sehr genau die Wellenlänge des Erregungslichtes feststellen.

III. Einfluss der Entwicklungsbedingungen auf den Kurventypus.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, dass es zunächst nicht möglich ist, den Einfluss der Entwicklungsbedingungen auf den Kurventyp etwa rechnerisch zu eliminieren. Um hier durch Probieren einfachere Bedingungen aufzufinden, wurden einige gleichartig bei 600 mμ exponierte Serien bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen des Entwicklers weiter behandelt.

Die folgenden Diagramme 15 und 16 zeigen zunächst die Kurvenscharen bei Entwicklung mit dem Normalentwickler bei 15, 20 und 26°, dann bei 20° den Einfluss der Verdünnung auf die Kurven. Wegen der normalen Verlangsamung des Entwicklungsvorganges bei der tiefen Temperatur und bei den höheren Verdünnungen wurde die Entwicklungsdauer ausgedehnt, um vergleichbare Schwärzungen zu erhalten.

Wenn auch der allgemeine Charakter der Kurven durch ihren Beginn mit negativen Werten und späteren Anstieg zu positiven in allen Fällen übereinstimmend für 600 mμ charakteristisch ist, äussert sich doch der Einfluss der verschiedenen Entwicklungsbedingungen

[1]) Kurze Mitteilung: F. Weigert und J. Shidei, Naturw. **18**, 532. 1930. F. Weigert, Z. wiss. Phot. **29** (Schaum-Festschrift), 193. 1930.

ganz charakteristisch. Bei dem Normalentwickler ist der Verlauf am kompliziertesten. Die Negativierung des relativen Dichroismus mit zunehmender Entwicklungsdauer ist im ganzen Belichtungsintervall sehr stark, und die Kurven liegen weit auseinander. Die Temperatur hat keinen sehr ausgesprochenen Einfluss. Dagegen rücken die einzelnen Kurven bei zunehmender Verdünnung des Entwicklers immer näher und fallen bei 8facher Verdünnung, wenigstens im mittleren

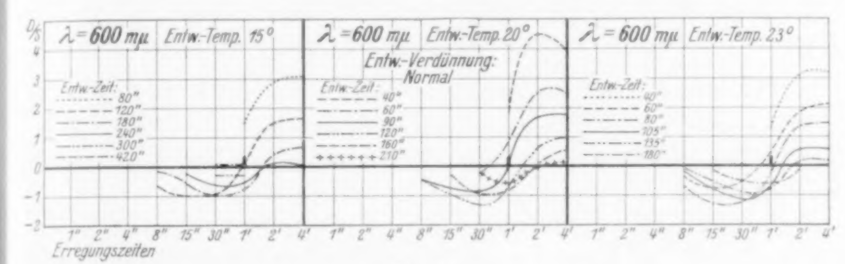


Fig. 15.

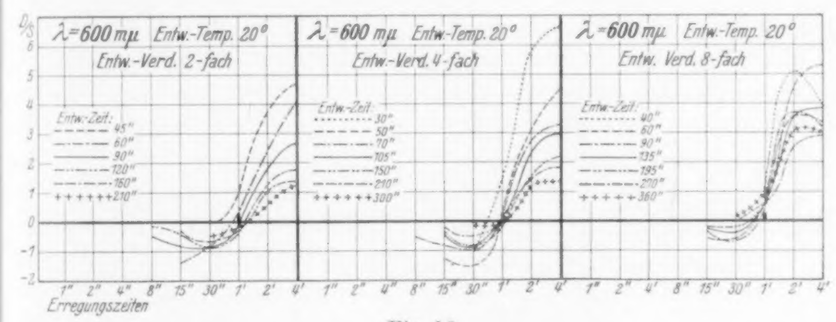


Fig. 16.

Fig. 15 und 16. Rel. Dichroismus bei Erregung mit 600 mμ unter verschiedenen Entwicklungsbedingungen. Der allgemeine Kurventypus ist durchaus reproduzierbar (vgl. die 600 mμ-Kurven in Fig. 11 und 12). Näheres im Text.

aufsteigenden Ast praktisch in eine Kurve zusammen. Bei langen Erregungen sind aber die Streuungen auch hier noch gross.

Dieses letzte Ergebnis liefert einen Hinweis auf die weitere experimentelle Durchführung des Problems. Man muss wahrscheinlich mit verdünnten Entwicklern bei mittleren Temperaturen arbeiten. Wir haben hier ein Analogon zu den guten Eigenschaften der hochverdünnten photographischen „Standentwickler". Für den verwendeten physikalischen Paraphenylendiamin-Silberentwickler ist hier eine Schwierigkeit störend, da er sich gemischt auch in verdünntem Zu-

stand ziemlich schnell unter Abscheidung von Silber zersetzt. Diesen Missstand zeigte der schon erwähnte Quecksilberentwickler weniger, mit dem auf S. 352 einige Versuche beschrieben sind. Auch bei Entwicklung mit einem hochverdünnten chemischen Entwickler sind vielleicht einfachere Verhältnisse zu erwarten[1]).

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Schwärzungskurven in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit die aus der Sensitometrie photographischer Schichten bekannten Eigenschaften zeigen. Vgl. das Beispiel Fig. 8.

IV. Einfluss der Erregungsintensität auf den Kurventypus.

Schon an verschiedenen Stellen in dieser Serie von Mitteilungen[2]) wurde auf die Bedeutung der Kenntnis des Einflusses der Lichtintensität auf die verschiedenen photodichroitischen Effekte hingewiesen. Es ergaben sich immer neue experimentelle Schwierigkeiten, die z. B. bei der Untersuchung der Sehpurpurgelatine in dem Vorkommen der Nachwirkungen lagen. Am meisten hinderte der Mangel sehr intensiver einfarbiger Belichtungen die Ausführung dieser Versuche. Da wir nun hier beim entwickelbaren induzierten Photodichroismus auch schon mit geringen Intensitäten gut messbare Effekte erhielten, und da ausserdem unsere Filteranordnung besonders wirksam war, wurden einige Versuche in dieser Richtung unternommen.

Die Versuche schliessen sich an die bekannten photographischen Messungen an, die den Zweck haben, die Abweichungen vom Bunsen-Roscoeschen Gesetz zu ermitteln, welches bei gleichem Produkt aus Lichtintensität i und Belichtungszeit t die gleiche photochemische Wirkung fordert. Es ist bekannt, dass dieses Gesetz bei den photographischen Prozessen nicht streng gilt. Die Abweichungen werden durch mehr oder weniger gut stimmende empirische Funktionen dargestellt, unter denen die Regel von Schwarzschild die bekannteste ist.

Unsere Versuche zeigten nun, dass die Abweichungen für den relativen Photodichroismus ganz ausserordentlich gross sind, auch in Belichtungsintervallen, in denen für die Schwärzung das Bunsen-Roscoesche Gesetz noch annähernd gilt.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde festgestellt, dass die Wirkung des in dieser Mitteilung verwendeten physikalischen Ag-Entwicklers auf unfixierte Platten zum Teil eine chemische Entwicklung ist, so dass gemischte Effekte vorliegen. Es sollen demnächst gemeinsam mit Dr. Stiebel weitere Versuche mitgeteilt werden, die eine Vereinfachung der Erscheinungen bezwecken.
[2]) Z. B. Mitteilung V: S. 42, Anmerkung 1.

Die Methodik war anders als die übliche photographisch-sensitometrische, weil uns nur ein kleines, stark belichtetes Feld zur Verfügung stand. Erst durch Auswertung zahlreicher Versuchsserien konnten wir Resultate erhalten, die der wissenschaftliche Photograph mit einer einzigen Keilaufnahme erhalten würde.

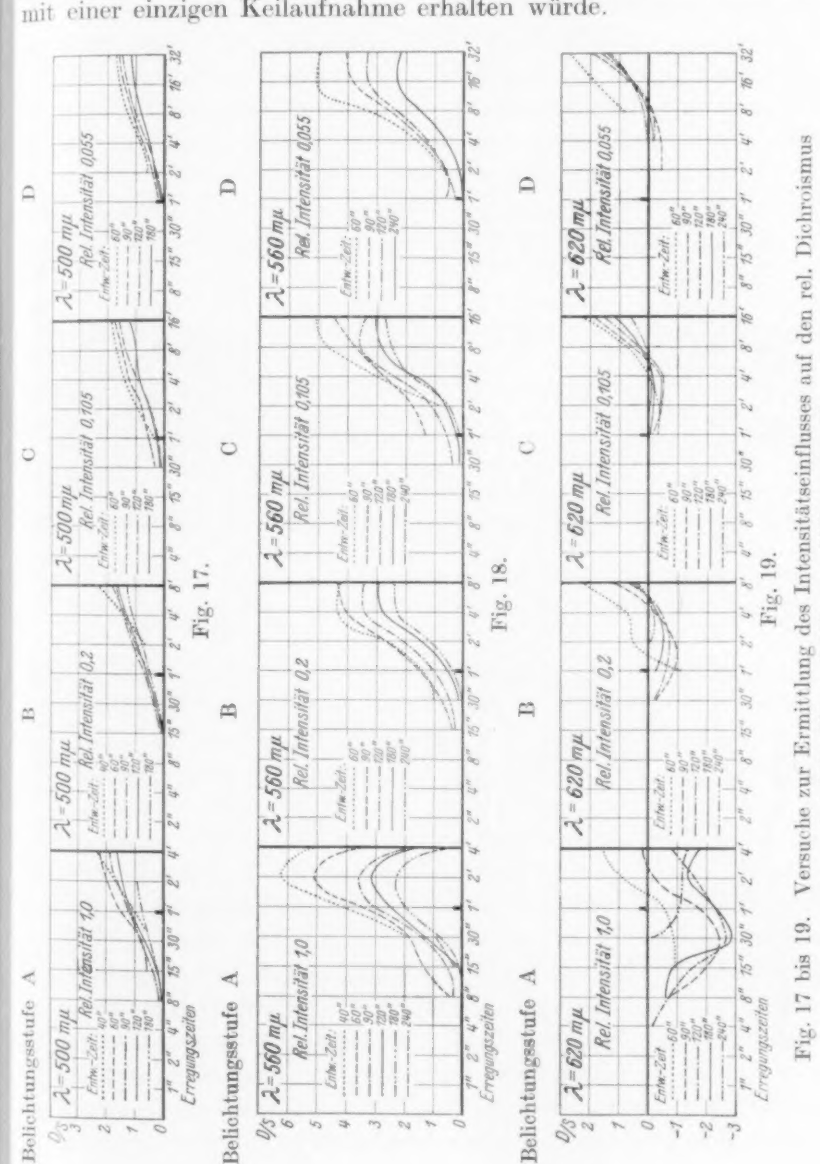


Fig. 17 bis 19. Versuche zur Ermittlung des Intensitätseinflusses auf den rel. Dichroismus bei 500, 560 und 620 mμ. Näheres im Text.

Die Erregungen wurden bei den Wellenlängen 500, 560 und 620 mμ vorgenommen, und zwar wurden jedesmal vier vollständige Serien bei verschiedenen Stellungen des S. 334 erwähnten Graukeils, in den Belichtungsstufen *A* bis *D*, durchgeführt (Fig. 17 bis 19). Die Erregungszeiten wurden mit fortschreitender Abschwächung der Lichtintensität durch den Keil immer länger gewählt, so dass die Gesamtenergie, welche die Schicht getroffen hat, in allen vier Serien vergleichbar war. Zur Entwicklung wurde der Normalentwickler in Zeiten verwendet, die für alle Serien in derselben Weise abgestuft waren. Der allgemeine Kurventypus ist für 500 und 560 mμ derselbe wie in den entsprechenden Diagrammen auf S. 339. Dagegen verändert er sich für 620 mμ stark mit der absoluten Erregungsintensität (Fig. 19).

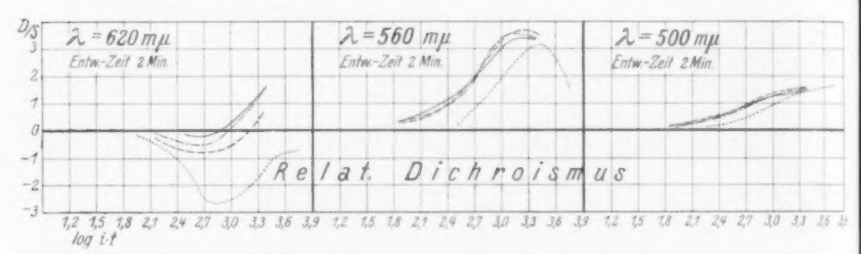


Fig. 20. Einfluss der Lichtintensität auf den rel. Dichroismus bei gleichen Energiemengen (*it*). Strichelung für die Intensitätsstufen: A ····; B – – –; C –·–·–; D ——.

In der Fig. 20 sind dann die *D*/*S*-Werte in Abhängigkeit vom Logarithmus der einwirkenden Energiemengen *it* für die vier Intensitätsstufen bei einer einzigen Entwicklungsdauer von 120 Sekunden eingetragen. Der Verlauf für andere Entwicklungszeiten ist durchaus analog. Die Kurvenscharen zeigen, dass für 500 und 560 mμ der Verlauf der Kurven bei den geringen Lichtintensitäten praktisch unabhängig von der Intensität ist, dass also das Bunsen-Roscoesche Gesetz annähernd gültig ist. Für die höchste Intensitätsstufe *A* liegen aber die Kurven bei 500 mμ deutlich und bei 560 sehr viel niedriger als für *B* bis *D*. Sehr viel grössere Unterschiede findet man aber für das rotgelbe Erregungslicht bei 620 mμ. Während der Kurventyp für die niedrigen Intensitätsstufen *B* bis *D* ungefähr den rotgelben bis gelben Farben entspricht, ist er für die höchste Intensitätsstufe ausgesprochen „rot". Die Verschiebungen kann man in allen Fällen als eine Negativierung des durch dieselbe Energie induzierten Photo-

dichroismus mit wachsender Lichtintensität beschreiben. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Schwärzungskurven bei ähnlicher Auftragung keine wesentlichen Unterschiede zeigen, was durch Fig. 21 deutlich gemacht wird.

Wir haben aber auch alle erforderlichen Messungen, um die Ergebnisse dieser Versuchsserien noch in einer anderen Art aufzutragen. Wir kennen nach der Tabelle 1 auf S. 334 die absoluten Energiewerte E', welche in den verschiedenen Spektralgebieten die lichtempfindliche Schicht treffen und nach Tabelle 2 das Verhältnis der Intensitäts-

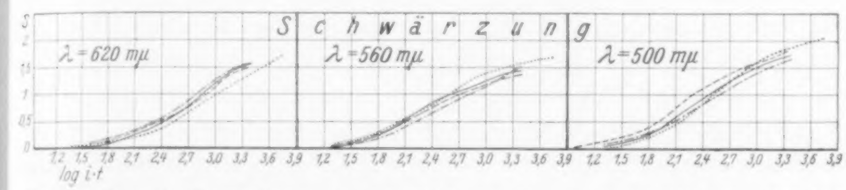


Fig. 21. Dieselbe Darstellung wie Fig. 20 für die Schwärzung. Die Intensität hat bei gleichem *it* keinen merklichen Einfluss auf die Schwärzung.

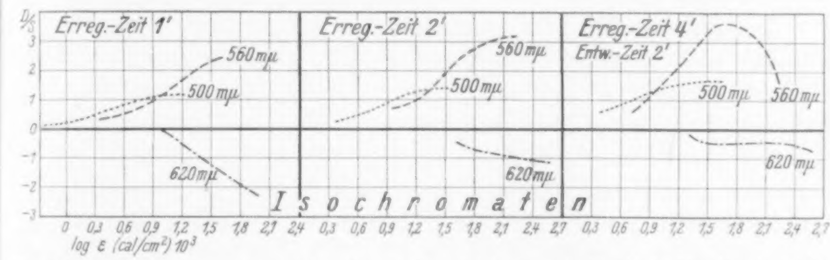


Fig. 22. „Isochromaten", welche die relative Lichtempfindlichkeit für die drei Versuchsfarben 500, 560, 620 mμ bei verschiedenen Erregungsfarben angeben. Näheres im Text. Einfluss verschiedener Erregungszeiten bei gleicher Entwicklungsdauer.

stufen. Wir können also jetzt für dieselbe Expositionszeit und dieselbe Entwicklungszeit die drei „Isochromaten" für den relativen Dichroismus in Abhängigkeit von der auffallenden Energie konstruieren. Beispiele für die Entwicklungszeit von 120 Sekunden und Expositionen von 1, 2 und 4 Minuten sind in dem Diagramm (Fig. 22) wiedergegeben.

Aus diesen Kurven, welche nichts anderes sind, als normale charakteristische Kurven für D/S, geht die spezifische Wirkung der verschiedenen Spektralgebiete wohl am eindrucksvollsten hervor, da alle Werte vergleichbar sind. Sie sind ein Mass der relativen Lichtempfindlichkeit des untersuchten Systems für die drei Spektralgebiete bei

verschiedenen Werten von *E*, da Expositionszeit und Entwicklung dieselben sind. Wir sehen aus den Kurventeilen, in denen noch keine störenden Umkehrungen vorkommen, dass die relative Lichtempfindlichkeit sich mit zunehmender Energie zugunsten der länger-welligen Spektralgebiete verschiebt. Aus der Verschiebung des Schnittpunktes der 500- und 560-Kurven mit zunehmender Expositionsdauer folgt aber noch nicht mit Sicherheit, wie die zunehmende Erregungszeit die Empfindlichkeit der länger-welligen Spektralgebiete begünstigt.

Die S. 342 erwähnte „Farbentüchtigkeit" der photographischen Schicht ist also nicht konstant, sondern sie verschiebt sich mit abnehmender Lichtintensität nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums. Es ist vielleicht kein Zufall, dass wir in diesen „Täuschungen" des „Farbensinns" der Platte ein vollkommenes Analogon zu dem bekannten PURKINJE-Phänomen für das Auge vor uns haben, da mehrfach in den früheren Mitteilungen auf die nahen Beziehungen der verschiedenen lichtempfindlichen Systeme hingewiesen wurde, an denen sich die photodichroitischen Effekte beobachten lassen[1]).

Die Abhängigkeit des induzierten Photodichroismus von der Intensität ist bei späteren Versuchen auch in anderen Spektralgebieten zu untersuchen. Weiter stehen noch Absorptionsmessungen an der untersuchten Platte bevor, aus denen die Abhängigkeit der Effekte von der absoluten absorbierten Energie zu berechnen ist. Qualitativ lässt sich aber schon jetzt aus der Abnahme der Absorption nach Rot hin schliessen, dass die Rot- und Grün-Kurven parallel nach links zu verschieben sein werden.

V. Versuche in gemischten Lichtern.

Zum Vergleich mit den im vorstehenden wiedergegebenen Resultaten in reinen Lichtern, die mit den CHRISTIANSEN-Filtern erhalten waren, wurden noch einige Versuche mit gewöhnlichen Farbfiltern angestellt, die viel mehr Energie durchliessen, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen (Fig. 23 bis 26) wiedergegeben.

Wegen der im vorigen Abschnitt festgestellten Abhängigkeit der Kurvenform von der absoluten auffallenden Lichtintensität sind diese Kurventypen der Fig. 23 bis 26 nicht mit den früheren zu vergleichen.

[1]) Vgl. F. WEIGERT, Naturw. 18, 533. 1930; F. WEIGERT und M. NAKASHIMA, VI. Mitt. l. c.

Tabelle 4.

Filterfarbe . . .	Weiss	Gelb	Grün	Blau
Filter	—	K_2CrO_4	K_2CrO_4 und $CuSO_4$	$CuSO_4$
Schichtdicke .	—	2 cm	2 cm 5 cm	5 cm
$E \cdot 10^5$ [1]	16200	11000	105	415 cal/sec · cm²

So war die Energie des gelben Lichtes (Chromatfilter) fast 100 mal grösser als etwa ein reines Gelb von 590 mμ. Ganz im Sinne des vorigen Abschnittes sind die Ordinaten stark negativiert (Fig. 23), so dass

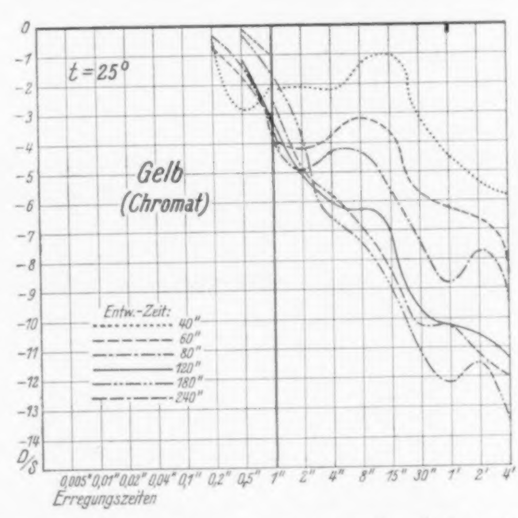


Fig. 23. Rel. Dichroismus für Erregung mit hellgelbem Licht (Chromatsilber) in einem grossen Belichtungsintervall von $^1/_{200}$ Sek. bis 4 Min. Die linke und rechte Seite des Diagramms sind aus verschiedenen Versuchsserien berechnet, die in befriedigender Weise zusammenfallen. Der negative Dichroismus ist sehr stark. Der Streifen für 80″ Entwicklungszeit ist in Fig. 5 auf S. 335 abgebildet.

überhaupt keine positiven Effekte mehr vorkommen. Doch sind vielleicht auch die grossen Anteile roten Lichtes in diesem Gelb die Ursache für den ausgesprochen „roten“ Kurventyp.

Auch bei Erregung mit vollkommen rotfreiem Licht hinter einem 5 cm dicken Kupfersulfatfilter (Fig. 24) ist wegen der hohen Energie dieses blauen Lichtes bei längeren Erregungszeiten deutliche Negativierung zu erkennen. Schwaches langwelliges Ultraviolett, das aus

[1]) Für die Energiemessungen wurden die weissen, gelben und blauen Lichter durch den Graukeil in bekannter Weise abgeschwächt.

der Bogenlampenstrahlung mit einem Nickeloxydglas und Kupfersulfat ausgefiltert wurde gibt gleichfalls bei langer Erregung geringe negative Effekte (Fig. 25). Selbst weisses Licht wird von der Platte als „rot" empfunden (Fig. 26, links) Dagegen wirkt ein Grün, das durch Kombination des Kupfersulfat- und Kaliumchromatfilters erzeugt wurde, und das für das Auge etwa einem Licht von 560 mμ entspricht, sehr ähnlich dem Spektralgrün, wie durch Vergleich der Kurvenscharen Fig. 26, rechts und Fig. 10 (auf S. 337) hervorgeht. In

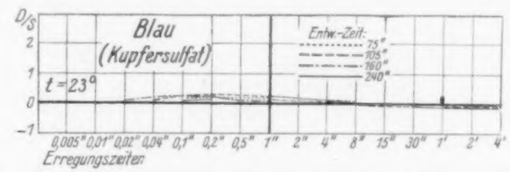


Fig. 24. Rel. Dichroismus bei Erregung mit hellblauem Licht.

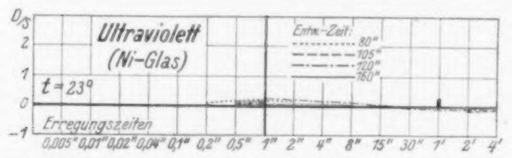


Fig. 25. Rel. Dichroismus bei Erregung mit ultravioletter Strahlung.

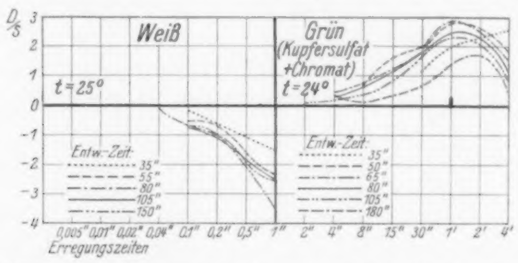


Fig. 26. Rel. Dichroismus bei Erregung mit weissem (links) und grünem Licht (rechts).

diesem Fall war auch die Energie der beiden grünen Lichter [105 und 70][1]) von der gleichen Grössenordnung.

Auch diese Versuche sollen unter Berücksichtigung der energetischen Verhältnisse, und besonders durch Mischungen reiner Farben erweitert werden. Erst dann können wir sehen, ob die photographische Platte zwei Farben, die dem Auge gleich erscheinen, die also im Sinne Wilhelm Ostwalds „metamer" sind, auch metamer sieht, wie es für die Sehpurpurgelatine der Fall war[2]).

[1]) Tabelle 1 und 4. [2]) VI. Mitteilung: S. 46.

VI. Weitere Versuche.

Die Frage, ob die Veränderung der Kurvenformen mit der Entwicklungsdauer etwa durch das Hineindiffundieren des Entwicklers in die Schicht zu erklären ist, konnte dadurch entschieden werden, dass in zwei analogen Serien das eine Mal die Belichtung von der Schichtseite, das andere Mal von der Glasseite der Platte aus erfolgte. Hierzu durften die Streifen nicht mit dem Lichthofschutz versehen sein. Man erkennt aus den Diagrammen (Fig. 27 und 28) für die Wellenlängen 560 und 640 mμ keinen charakteristischen Unterschied

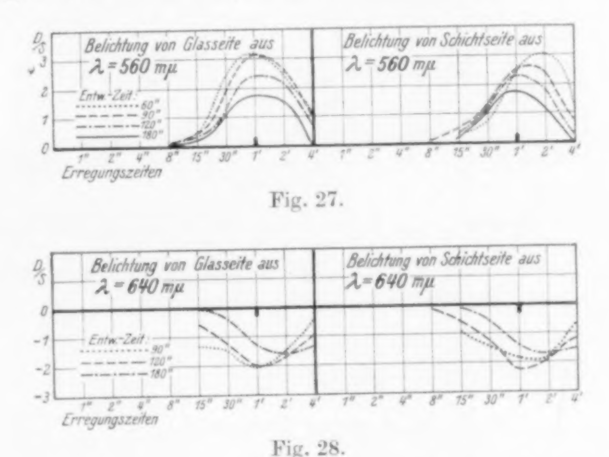


Fig. 27.

Fig. 28.

Fig. 27 und 28. Rel. Dichroismus bei Erregung von je zwei gleichartig entwickelten Streifenserien von der Schicht- und Glasseite mit Licht von 560 und 640 mμ. Es zeigt sich kein merklicher Unterschied.

der Vergleichsserien, so dass die Frage im negativen Sinne entschieden ist. Wegen der Störung durch den starken Lichthof sind die Kurven etwas flacher als die entsprechenden in Fig. 11 und 12.

Die Frage der Natur der entwickelten anisotropen Niederschläge konnte in gewisser Weise durch Wechsel des färbenden Metalls beantwortet werden. Wir erregten deshalb einige Streifenserien (mit Lichthofschutz) mit den Christiansen-Filtern in den Spektralgebieten 560 und 600 mμ, entwickelten aber mit dem S. 330 erwähnten Quecksilberentwickler von Lumière und Seyewetz nach folgendem Rezept[1]).

[1]) Eders Rezepte. 12./13. Aufl. S. 760.

A. 2·25 g $HgBr_2$; 45 g Na_2SO_3 (sicc.); 250 cm³ Wasser.

B. 1 g Metol; 1 g Na_2SO_3 (sicc.); 50 cm³ Wasser.

Normalentwickler: 5 Teile $A+1$ Teil B, unmittelbar vor dem Entwickeln gemischt.

Die Kurvenscharen der Fig. 29 zeigen einen etwas längerwelligen Typ an als die entsprechenden der Fig. 11, wofür wir zunächst noch keinen Grund angeben können. Dagegen ist hier das Auftreten von induziertem Photodichroismus von prinzipieller Bedeutung. Da das

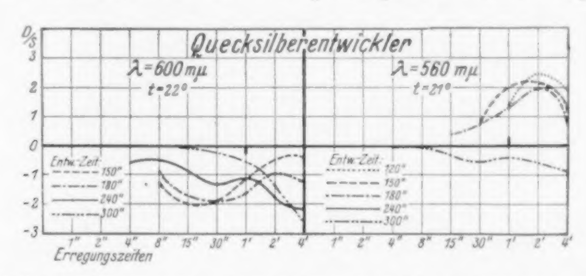


Fig. 29. Rel. Dichroismus nach Entwicklung mit Metol-Quecksilber-Entwickler.

metallische Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht kristallisiert ist, kann die Anisotropie und der Dichroismus sicher nicht durch längliche, parallel gerichtete Kriställchen hervorgerufen sein, wie dies von einigen Autoren vermutet wurde[1])[2]).

VII. Allgemeine Diskussion.

Wir wollen uns hier auf eine rein phänomenologische Behandlung der Ergebnisse beschränken und die allgemeinen Grundlagen in einer folgenden Mitteilung behandeln.

Das wesentlichste Resultat ist die mehrfach betonte „Farbentüchtigkeit" unserer nicht sensibilisierten Systeme, die natürlich etwas ganz anderes ist, als die bekannte Eigenschaft sensibilisierter „panchromatischer" Emulsionen, die verschiedenen Farben in den richtigen Helligkeitsstufen, wie sie unserem Auge erscheinen, wiederzugeben. Hierzu betrachten wir die Diagramme für die Wellenlängen 680, 600, 560, 520 und 480 mμ noch einmal (Fig. 30). Die verschiedenen Kurventypen sind durch Veränderung der Entwicklung nicht

[1]) Vgl. die Diskussionen, IV. Mitteilung, S. 255. [2]) Anmerkung bei der Korrektur (vgl. S. 344): Auch der *Hg*-Entwickler entwickelt gleichzeitig physikalisch und chemisch. Das obige Resultat folgte daher mit Sicherheit erst aus der Tatsache, dass das Quecksilber anisotrop war, als nach dem Fixieren entwickelt wurde.

in einander überzuführen. Wir haben für jedes Spektralgebiet spezifische Typen, und alle Spektralgebiete sind gleichberechtigt. Es liegen also durchaus analoge Verhältnisse vor, wie wir sie bei den Farbenanpassungen der Photochloride, der Farbstoffe und der Sehpurpurgelatine in den Mitteilungen IV bis VI kennen gelernt haben.

Dagegen sind wir bei der hier gewählten Darstellung imstande, die verschiedenen Kurven in einfacher Weise zu beschreiben[1]), wie aus Fig. 30 und mit allen Einzelheiten aus Fig. 11 bis 13 folgt. Wir finden z. B. in den ersten negativen Ordinaten für 600 mμ Ähnlichkeit mit den tiefen negativen Ausbuchtungen der roten Farben,

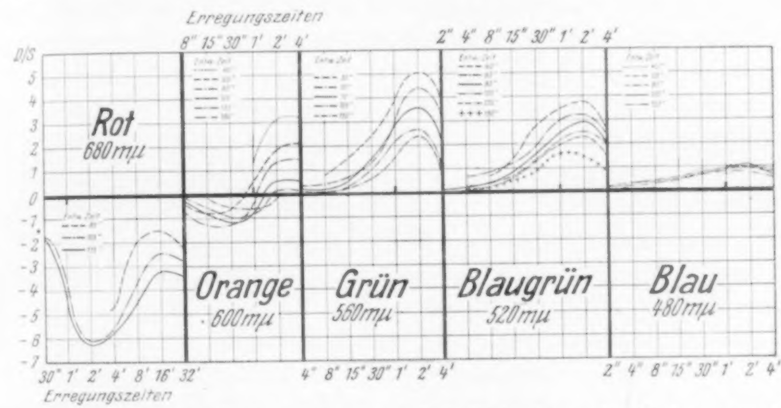


Fig. 30. Abgekürztes „Farbenspektrum". Rel. Dichroismus für fünf verschiedene Spektralfarben. Teildiagramm aus den Fig. 11 bis 13 auf S. 339.

und in den steil zum positiven Maximum aufsteigenden Ästen Anklänge an die Maxima der grünen Farben. Wir können uns also die Kurven zwischen den äussersten roten und grünen Spektralgebieten durch Superposition verschiedener Anteile einer roten Kurve bei etwa 680 mμ und einer grünen bei etwa 560 mμ zusammengesetzt denken. Wenn wir von 560 mμ weiter zu kurzwelligen Farben übergehen, beobachten wir ein allmähliches Abflachen, das wir durch Superposition immer geringerer Anteile der 560 mμ-Kurven mit den ganz flachen Kurven im Blau entstanden denken können. Dagegen sind die Kurventypen zwischen Grün und Blau in ihren Formen ganz unvergleichbar mit den Rot-Kurven, und durch Superposition einer im blauen Spektralgebiet

[1]) Vgl. F. Weigert, Naturw. 18, 533. 1930. Auf die Verwandtschaft der Farbentüchtigkeit der photographischen Platte und des Auges wurde schon auf S. 342 und 348 hingewiesen.

liegenden Kurve mit einer Rot-Kurve ist es niemals möglich, eine Kurvenform zu bilden, die im grünen Spektralgebiet liegt.

Diese Feststellungen sind ein Ausdruck für die überraschende Tatsache, dass man graphisch oder rechnerisch die für die verschiedenen Spektralfarben gemessenen Kurventypen mit drei Haupttypen im Rot, Grün und Blau, darstellen kann. Es existiert also eine allgemeine Funktion $y = f(x_r, x_{gr}, x_{bl}, i, t)$ in der x_r, x_{gr}, x_{bl} den Anteil der Rot-, Grün- und Blau-Kurven, i die Lichtintensität und t die Expositionszeit bedeuten. Wir kommen daher für die Farbentüchtigkeit der photographischen Platte zu einer Beschreibung mit drei Komponenten, deren Ähnlichkeit mit den bekannten Farbenmischungsregeln für ein normales trichromatisches Auge sehr auffallend ist[1]). Die eingehendere Diskussion von diesem Standpunkt ist an anderer Stelle beabsichtigt. Die genaue Festlegung der drei Hauptfarben für die photographische Platte kann natürlich erst in weiteren Versuchen erfolgen, wenn wir über die energetischen Verhältnisse und die Wirkung von Farbenmischungen entsprechend den Abschnitten IV und V mehr wissen. Denn dass sich die Farbentüchtigkeit mit der Energie der Erregungsstrahlung ändert, ist nach den Versuchen des Kap. IV unzweifelhaft.

Weiter geht aber aus den sämtlichen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass unsere Messungen des Dichroismus nicht den wirklichen Dichroismus der Systeme angeben, sondern nur die Differenz eines positivierenden und negativierenden Einflusses. Da wir die Einzelkomponenten vorläufig noch nicht messen können, können wir zunächst nur sagen, dass mit zunehmender Intensität und Einwirkungsdauer der Erregung und mit zunehmender Entwicklungsdauer der negativierende Anteil stärker anwächst als der positivierende. Ausserdem geht auch aus den Kurventypen für rote Farben einerseits und blaue bis grüne Farben andererseits hervor, dass die Negativierung für die langwelligen und die Positivierung für die kurzwelligen Farben charakteristisch ist. Es ist dies ein Resultat, welches schon aus den früheren, mehr provisorischen Versuchen folgte, und das dort schon mit den zahlreichen antagonistischen Wirkungen der lang- und kurzwelligen Farben bei den photodichroitischen Effekten verglichen wurde[2]).

Um schliesslich die Beziehungen der neuen Versuche zur Theorie des latenten photographischen Bildes kurz zu besprechen, so sagen sie

[1]) Siehe Anmerkung 1 S. 348. [2]) III. Mitteilung: S. 104.

mit Sicherheit, dass die Natur des latenten Bildes für jedes Spektralgebiet eine besondere ist. Denn wenn wir uns auch beim sichtbaren induzierten Photodichroismus nur mit einem entwickelten Bild beschäftigen, so müssen selbstverständlich alle hier beschriebenen Eigenschaften im unsichtbaren latenten Bild selbst präformiert sein. Wegen der Beobachtungsmethode sind die Versuche zunächst noch auf relativ unempfindliche, möglichst klare Emulsionen beschränkt, weil in den hochempfindlichen, vollkommen trüben Emulsionen das erregende polarisierte Licht in der Schicht depolarisiert wird.

Sowohl der induzierte Photodichroismus selbst als auch die hier beschriebene weitgehende Farbentüchtigkeit der photographischen Schicht ist durch keine der gebräuchlichen Hypthesen für das latente photographische Bild zu erklären. Dagegen ist dies durch eine „Mizellartheorie“ möglich, die an anderer Stelle[1]) kurz beschrieben wurde, und die in einer folgenden Mitteilung an Hand des hier wiedergegebenen Materials eingehend diskutiert werden soll. Zur Übertragung der neuen Vorstellungen auch auf die hochempfindlichen Systeme ist die neue Farbentüchtigkeit des latenten Bildes von Wichtigkeit, da sie prinzipiell auch in trüben Systemen und im natürlichen Licht auftreten muss, für deren Untersuchung ähnliche hochempfindliche Methoden geschaffen werden müssen, wie wir sie zur Untersuchung des Photodichroismus besitzen[1]).

Wir wurden bei den Versuchen durch die Überlassung von Filterküvetten und Glasproben für die Christiansen-Filter in dankenswerter Weise von den Jenaer Glaswerken Schott und Gen. unterstützt und durch Compurverschlüsse von der Zeiss-Ikon A.G.-Dresden. Das für die Energiemessungen verwendete Galvanometer wurde aus Mitteln beschafft, die wir dem Japan-Ausschuss der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. F. Stiebel und Fräulein F. Pruckner für freundliche Unterstützung bei den Messungen.

[1]) Fritz Weigert, Z. wiss. Phot. **29** (Schaum-Band), 193. 1930.

Leipzig, Photochem. Abt. des Physikal.-Chem. Instituts der Universität.

Ein auf der Kristallstruktur basierendes Silicatsystem.

Von

St. v. Náray-Szabó.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 30.)

Wegen der Unzulänglichkeit der bisherigen, rein praktischen oder formalen Systeme wird ein neues Silicatsystem aufgestellt, welches auf der Kristallstruktur beruht. Die Grundlage der Aufteilung bilden die verschiedenen Silicium-Sauerstoffanordnungen usw. 1. (SiO_4)-Gruppen-Orthosilicate; 2. selbständige Gruppen mit mehreren Si, z. B. (Si_2O_7); 3. SiO-Ketten; 4. SiO-Flächen, 5. SiO-Netzgitter. Die Eigenschaften der Silicate werden mit ihren Kristallstrukturen erklärt.

In Anbetracht der grossen Bedeutung der Silicate, die wenigstens neun Zehntel der Erdkruste bilden und die Grundlage verschiedener grosser Industrien darstellen, wird es klar, dass sie ein weites Feld für physiko-chemische, chemische und mineralogische Untersuchungen darbieten. Beim Studium der ausgedehnten Literatur über Silicatuntersuchungen finden wir jedoch zwar eine erstaunliche Menge von experimentellen Beobachtungen, aber zugleich ganz verschiedenartige theoretische Erklärungen und Systematisierungen der experimentellen Befunde.

Fast jede physiko-chemische Untersuchung wird an Gasen und verdünnten Lösungen ausgeführt. Die wohlbekannten Schwierigkeiten der Silicatforschung bestehen hauptsächlich in der Unmöglichkeit, einen reversiblen Übergang zwischen dem festen und dem gasförmigen oder gelösten Zustand vorzunehmen. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Silicate — mit der bemerkenswerten Ausnahme der Zeolithe — ist im allgemeinen sehr gering. Energiereiche Agentien wie Fluorwasserstoffsäure oder geschmolzene Alkalien zerstören ihre ursprüngliche Struktur vollständig. Es gibt sogar nur einige wenige Silicate, die in den kristallinen Zustand zurückgeführt werden können, wenn sie einmal geschmolzen sind; sie verhalten sich in einer aussergewöhnlichen und komplizierten Weise (zum Teil wegen ihrer extremen Viscosität), indem die komplexen Silicate dazu neigen, in einfachere Verbindungen zu zerfallen.

Eine Vorstellung von der chemischen Struktur der in Rede stehenden Verbindungen zu geben, erschien nichtsdestoweniger als unerlässlich, und die Forscher haben demgemäss versucht, Konstitu-

tionsformeln aufzustellen und Silicatsysteme auf ihre Theorien zu gründen.

So wurden die Silicate nach einer früheren Anschauung als Doppeloxyde von Silicium und Metallen beschrieben, eine Ansicht, die jetzt noch in mineralogischen Formeln wie $Al_2O_3 . SiO_2$ oder $CaO . MgO . 2 SiO_2$ usw. zum Ausdruck kommt. Diese Methode vermeidet jede Hypothese und ist lediglich eine Darstellung der analytischen Daten; sie gibt jedoch keine Auskunft über das physikalisch-chemische Verhalten der verschiedenen Silicate.

Später wurden die Silicate als Salze der hypothetischen „Siliciumsäuren" betrachtet, d. h. als Salze aus Hydroxylverbindungen von Silicium, deren Wasserstoffatome teilweise oder ganz gegen Metalle ausgetauscht werden können. Zum Zweck des Vergleichs wollen wir ein beliebiges anderes Element, z. B. Schwefel, betrachten, das eine Reihe von verschiedenen Säuren mit gut messbarer Acidität bildet:

H_2SO_3	$H_2S_2O_3$	$H_2S_2O_6$
H_2SO_4	$H_2S_2O_4$ [1])	$H_2S_3O_6$
H_2SO_5	$H_2S_2O_5$ [1])	$H_2S_4O_6$
	$H_2S_2O_6$	$H_2S_5O_6$
	$H_2S_2O_7$	
	$H_2S_2O_8$	

Diese Säuren können fast sämtlich im freien Zustand oder wenigstens in Lösung dargestellt werden; sie zeigen sehr charakteristische und verschiedene Eigenschaften.

Derartige Serien verschiedener Kieselsäuren wurden nun als Grundlage der verschiedenen Silicate angenommen. F. W. Clarke [2]) gab die folgende Zusammenstellung:

H_2SiO_4	$H_6Si_2O_7$	$H_8Si_3O_{10}$
H_2SiO_3	$H_2Si_2O_5$	$H_6Si_3O_9$
$H_4Si_2O_6$		
$H_4Si_3O_8$		

Tschermak [3]) glaubte sogar den experimentellen Beweis für die Existenz einer ganzen Serie von freien Kieselsäuren (abweichend von den Clarkeschen Säuren) geführt zu haben. Seine Argumente wurden aber bald von van Bemmelen [4]) u. a. widerlegt, die zeigten, dass die

---

[1]) Von diesen Säuren sind nur Salze bekannt. [2]) F. W. Clarke, Geol. Surv. Wash. Bl. 588. 1914. [3]) G. Tschermak, Z. physikal. Ch. **45**, 349. 1903. **53**, 349. 1905 usw. [4]) van Bemmelen, Z. anorg. Ch. **23**, 321. 1900 usw.

kolloidalen Silicatlösungen, die TSCHERMAK durch Auflösung natürlicher Silicate in Salzsäure erhalten hatte, sich in keiner Hinsicht wie wahre Säuren verhalten[1]). Gegenwärtig drückt man die Acidität einer Säure durch ihre Wasserstoffionenkonzentration (mit p_H bezeichnet) aus. Das p_H der kolloidalen Kieselsäurelösungen unterscheidet sich nur wenig von dem des Lösungsmittels. Lösungen von Alkalisilicaten werden in weitem Umfange in Alkali und kolloidale Kieselsäure hydrolysiert, ein weiterer Beweis für die schwache Acidität. Darüber hinaus wurde von J. THOMSEN[2]) gezeigt, dass die Kieselsäure, im Gegensatz zu allen wirklichen Säuren, keine konstante Basicität besitzt, d. h. wenn sie mit einem Alkali gesättigt wird, so nimmt die entwickelte Wärme keinen konstanten Wert an, nachdem eine gewisse kleine Zahl von Äquivalentgewichten des Alkalis zugegeben worden ist; vielmehr zeigt sie eine kontinuierliche Zunahme beim Hinzufügen neuer Mengen Alkali. Die Silicate können dementsprechend nicht als Salze von Kieselsäuren angesehen werden, in dem Sinne etwa, wie z. B. die Sulfate Salze der Schwefelsäure sind.

Es ist nicht überraschend, dass ein Standardwerk wie das ABEGGsche Handbuch[3]) sagt: „Die Silicatchemie ist derzeit, abgesehen von wenigen Ausnahmen, eine terra incognita" (1912). Neuere Theorien, wie die Anwendung der WERNERschen Koordination usw., erwiesen sich ebenfalls als unzureichend.

Da der charakteristische Zustand der Silicate der feste kristalline Zustand ist, so wird eine Untersuchungsmethode erforderlich, bei deren Anwendung keine Änderung der ursprünglichen Struktur, wie sie im Kristall vorliegt, eintritt. Eine solche Methode ist die Röntgenstrahlenuntersuchung des Kristallgitters. Viele Silicate werden in der Natur als gut entwickelte Einkristalle gefunden, wie sie für die Untersuchung dieser ziemlich komplizierten Strukturen notwendig sind. Mittels einer neuen Technik, die die absolute Messung der Intensität der reflektierten Röntgenstrahlen erlaubt, ist es W. L. BRAGG und seinen Mitarbeitern gelungen, die Struktur einer Reihe von Silicattypen zu

[1]) Kürzlich ist es WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern gelungen, „Kieselsäuren" von niedrigem Molekulargewicht darzustellen. Die Acidität dieser Säuren ist jedoch ausserordentlich klein und das Molekulargewicht nimmt kontinuierlich zu (R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2432. 1925. **61**, 2280. 1928. **62**, 2027. 1929). [2]) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen. Stuttgart 1906. [3]) R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. 3, 2. Teil. 1909.

bestimmen. Eine ins einzelne gehende Übersicht über die bekannten Silicatstrukturen hat W. L. Bragg[1]) gegeben.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist, die chemische und physikalisch-chemische Bedeutung dieser Strukturen zu diskutieren und ein System von Silicaten zu entwickeln, das auf ihrer Kristallstruktur basiert.

1. Charakteristische Eigenschaften der Silicatgitter.

Die letzten chemischen Einheiten, aus denen die Silicatgitter aufgebaut sind, können passend als positiv oder negativ geladene Ionen beschrieben werden, und zwar näherungsweise als Kugeln von einem bestimmten scheinbaren Durchmesser. Infolge ihrer beträchtlichen Grösse[2]) ($r = 1{\cdot}3$ Å) und ihrer Häufigkeit spielen die Sauerstoffionen eine hervorragende Rolle. Ein grosser Teil der Silicatkristalle ist tatsächlich vorwiegend aus Sauerstoff aufgebaut; das von einem Sauerstoffion eingenommene Volumen hat in diesen Strukturen eine fundamentale Bedeutung. Es können vier einander berührende Sauerstoffionen um die kleinen Ionen Si^{4+}, B^{3+}, Be^{2+} angeordnet werden, während Al^{3+} von sechs Sauerstoffionen in dichter Packung umgeben sein kann, und ähnlich ist es bei den Ionen Ti^{4+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} und Fe^{3+}, wenn die Anordnung entsprechend erweitert wird. Die Sauerstoffpolyeder, die diese positiven Ionen umgeben, nähern sich einem regulären Tetraeder bzw. Oktaeder an. Falls diese Polyeder so dicht wie geometrisch überhaupt möglich gepackt werden, so erhalten wir die dichtest gepackte Sauerstoffanordnung, in der das von einem Sauerstoffion beanspruchte Volumen nahezu 14 Å³ beträgt (z. B. Korund, Topaz). Strukturen dieses dichtgepackten Typus, die durch die Anwesenheit der grösseren positiven Ionen erweitert werden, können ein beträchtlich grösseres Volumen pro Sauerstoffion haben. Na^{+}, Ca^{2+}, K^{+} und Ba^{2+} sind bereits zu gross, um die dichteste Packung zu ermöglichen. Einige Ionen, wie z. B. Aluminium, können entweder von vier oder von sechs Sauerstoffionen umgeben werden; im ersten Falle ist das Sauerstofftetraeder beträchtlich verzerrt.

Wir können das von einem Sauerstoffion beanspruchte Volumen als Mass für die Dichte der Packung ansehen. Dieses Volumen ist in „offenen Strukturen" erheblich grösser als 14 Å³ und nähert sich in Zeolithen und Feldspaten ungefähr dem doppelten Wert. In der

---

1) W. L. Bragg, Z. Krist. **74**, 237. 1930. 2) OH^{-} und F^{-} haben fast denselben Durchmesser wie O^{2-}.

Tabelle 1. Volumen pro Sauerstoffatom und Brechungsindex.

Mineral	Formel	Volumen pro Sauerstoffatom	Refr. Index (Na)
Bromellit	BeO	13·6	1·71
Korund	Al_2O_3	14·0	1·77
Chrysoberyll	$BeAl_2O_4$	14·1	1·73
Spinell	$MgAl_2O_4$	16·3	1·72
Olivin	Mg_2SiO_4	18·3	1·65
Norbergit	$Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$	17·4	—
Chondrodit	$2\,Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$	18·1	1·62
Humit	$3\,Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$	18·1	1·60
Klinohumit	$4\,Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$	18·2	—
Monticellit	$CaMgSiO_4$	21·2	1·66
Phenacit	Be_2SiO_4	15·4	1·66
Willemit	Zn_2SiO_4	21·8	1·72
Cyanit	Al_2SiO_5	15·0	1·72
Staurolit	$2\,Al_2SiO_5 . Fe(OH)_2$	15·0	1
Sillimanit	Al_2SiO_5	16·3	1·66
Andalusit	Al_2SiO_5	17·1	1·64
Topaz	$(AlF)_2SiO_4$	14·2	1·62
Eulytit	$Bi_4(SiO_4)_3$	22.4	—
Zircon	$ZrSiO_4$	15·9	1·93
Granat	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	15·4	1·7
Thortveitit	$Sc_2Si_2O_7$	18·5	—
Melilit	$Ca_2(Mg, Al)(Si, Al)_2O_7$	21·4	1·63
Meionit	$Ca_4(Al_2Si_2O_8)_3(OH, Cl)_2$	21·9	1·58
Epidot	$Ca_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$	17·6	1·76
Zoisit	$Ca_2Al_3(SiO_4)_3(OH)$	17·4	1·70
Beryll	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$	18·8	1·58
Cordierit	$Al_3Mg_2(Si_5AlO_{18})$	21·7	1·53
Wollastonit	$CaSiO_3$	22·1	1·63
Diopsid	$CaMg(SiO_3)_2$	18·1	1·68
Tremolit	$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})(OH)_2$	18·4	1·62
Dioptas	H_2CuSiO_4	20·1	1·69
Hemimorphit	$H_2Zn_2SiO_5$	23·2	1·61
Muscovit	$K(Al_2, Mg_3)(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	19·2	1·58
Euclas	$BeAlSiO_4(OH)$	15·4	1·66
Nephelit	$NaAlSiO_4$	23·0	1·54
Eudidymit	$NaHBeSi_3O_8$	19·8	1·54
Epididymit	$NaHBeSi_3O_8$	19·8	1·54
Orthoklas	$KAlSi_3O_8$	23·0	1·52
Albit	$NaAlSi_3O_8$	21·6	1·53
Anorthit	$CaAl_2Si_2O_8$	21·0	1·53
Apophyllit	$Ca_4(Si_4O_{10})KF . 8\,H_2O$	26·7	1·53
Analcit	$NaAlSi_2O_6 . H_2O$	26·8	1·49
Natrolit	$Na_2Al_2Si_3O_{10} . 2\,H_2O$	28·0	1·48

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Mineral	Formel	Volumen pro Sauerstoffatom	Refr. Index (*Na*)
Quarz	SiO_2	18·7	1·55
Titanit	$CaTiSiO_5$	18·4	2·01
Benitoit	$BaTi(Si_3O_9)$	21·0	—
Datolit	$CaB(OH)SiO_4$	17·7	1·65
Danburit	$CaB_2O(Si_2O_7)$	—	1·63
Turmalin	$(Na, Ca)(Al, Fe, Li)_9B_3Si_6O_{31}H_x$	16·5	1·63
Sodalit	$Na_6Al_6(SiO_4)_6$	—	1·48
Nosean	$Na_6Al_6(SiO_4)_6 \cdot 2\,Na_2SO_4$	23·1	—
Ultramarin	$Na_6Al_6(SiO_4)_6 \cdot 2\,Na_2SO_4$	23·1	—
Helvit	$3\,MnBe(SiO_4)MnS$	23·8	1·74

Bei der Berechnung des Volumens pro Sauerstoffatom sind die Fluorionen wie Sauerstoffionen gewertet worden. Ihr Brechungsvermögen ist bedeutend kleiner als dasjenige der Sauerstoffionen. Andererseits ist das Brechungsvermögen von *Ti, Fe, Mn, Cu, Zn, Bi, Zr* und *S* sehr gross.

Tabelle 1 ist dieses Volumen für Silicate und einige andere Ionenverbindungen angegeben, zusammen mit ihrem Brechungsindex, der aus den Atomrefraktionen errechnet werden kann. Hier hat der Sauerstoff ebenfalls einen entscheidenden Einfluss, und zwar infolge seiner hohen Atomrefraktion [W. L. Bragg und J. West[1])].

Es ist keine Silicatstruktur bekannt, in der die Umrisse von getrennten chemischen Molekülen feststellbar sind. Es ist notwendig, diese Tatsache zu betonen, obwohl sie nach dem Studium dieser Strukturen als selbstverständlich erscheint, aber dennoch selbst in Publikationen ganz neuen Datums nicht genügend erkannt worden ist. Abgesehen von den Strukturbestimmungen wird die Anwesenheit von Ionen in den Silicatgittern auch durch die Additivität ihrer Brechungsindices sowie ihrer spezifischen Wärme und vielleicht am schlagendsten durch ihre Elektrolyse im festen Zustand (siehe unten) bewiesen. Der genaue Wert der Bindungskräfte ist jedoch noch nicht ganz sichergestellt.

Eine fundamentale Eigenschaft fast aller Silicate ist die häufige gegenseitige isomorphe Ersetzung von Ionen. Die gegenseitige Ersetzung von Ionen von annähernd gleicher Grösse und derselben Valenz ist bei Ionenkristallen eine bekannte Tatsache; man betrachte z. B. die Alaunreihe, in der Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} usw. sich gegenseitig

[1]) W. L. Bragg und J. West, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 450. 1927.

ersetzen können. Diese Art von Isomorphismus, die seit ihrer Entdeckung durch Mitscherlich vor einem Jahrhundert eingehend studiert worden ist, wird durch Reihen, wie Forsterit, Mg_2SiO_4, Fayalit, Fe_2SiO_4 usw. illustriert. Wir kennen sehr wenige Silicate, die nicht mehr oder weniger isomorphe Mischkristalle sind.

Ausser der genannten Art von Isomorphismus zeigen die Silicate noch eine andere Art. Selbst Ionen von verschiedener Valenz, aber von nahezu gleicher Grösse, können einander ersetzen, falls zu gleicher Zeit ein anderer Austausch stattfindet, der das Valenzgleichgewicht wahrt. Diese Erscheinung wurde zuerst in der Feldspatreihe entdeckt, wo das Ca^{2+} das Na^{+} ersetzen kann und der äquivalente Betrag von Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt wird (ähnliche Paare sind Ba^{2+}, Al^{3+} und K^{+}, Si^{4+}):

$NaAlSi_3O_8$: Albit; $KAlSi_3O_8$: Orthoklas;
$CaAl_2Si_2O_8$: Anorthit; $BaAl_2Si_2O_8$: Hyalophan.

Wie man sieht, können sich sogar Ionen von ziemlich verschiedenen Radien wie Al ($r = 0{\cdot}55$ Å) und Si ($r = 0{\cdot}30$ Å) gegenseitig ersetzen, wenn der Feldtypus (die Koordination) erhalten bleibt. Doch besteht ein erheblicher Unterschied zwischen einer SiO_4-Gruppe und einer AlO_4-Gruppe hinsichtlich der Grösse und Gestalt, und ihr gegenseitiger Austausch erfolgt nur in den offenen Gittern, wo die Koordinationszahlen der Atome einen grösseren Variationsbereich aufweisen. Eine solche doppelte Ersetzung wird nicht bei Granaten gefunden, wo die Packung sehr dicht ist (Volumen pro Sauerstoffion 15·4 Å^3), während wir bei ihnen den gewöhnlichen isomorphen Austausch von Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} usw. beobachten. Andererseits haben diejenigen Silicate, bei denen die doppelte Ersetzung festgestellt ist, ein viel grösseres Volumen pro Sauerstoffion; es beträgt z. B. beim Tremolit (und anderen Amphibolen) 18·4 Å^3, beim Albit 21·6 Å^3 usw.

Es ist daher nur natürlich, dass man in vielen Fällen ausserstande ist, die Formel eines Silicats lediglich mittels der chemischen Analyse aufzustellen. Diese Feststellung stimmt auch überein mit der Ansicht, dass Silicatmoleküle als solche nicht in Kristallen existieren. In verschiedenen Fällen haben Röntgenstrahlendaten zur wirklichen Formel der in Rede stehenden Silicate geführt. Nachdem die Einheitszelle und die Raumgruppe bestimmt sind, können wir mit Hilfe der analytischen Befunde näherungsweise die Zahl der Atome jeder Art in der Zelle berechnen. Es muss sich eine ganze Zahl

ergeben, die mit der Symmetrie der Raumgruppe übereinstimmt. Wenn die Zelle gross ist, so wird der Unterschied zwischen den nach den verschiedenen Formeln berechneten chemischen Zusammensetzungen zu gering; dann führen die Ergebnisse der Röntgenstrahlenuntersuchungen die Entscheidung herbei. Die Einzelheiten der Ableitung von Formeln sind gegeben worden in Veröffentlichungen von F. MACHATSCHKI[1]) über Turmalin, von B. E. WARREN[2]) über Amphibole, vom Verfasser[3]) über Staurolit usw. Die Formel eines Silicats kann jedoch nicht mehr angeben, als die mittlere Zusammensetzung seiner Einheitszellen (die trotz derselben Grösse und Symmetrie verschieden zusammengesetzt sein können); die Formel gibt dagegen nicht die Zusammensetzung des hypothetischen Silicatmoleküls an.

2. Das Silicatsystem.

Einen umfassenden Überblick über die bekannten Silicatstrukturen hat W. L. BRAGG[4]) gegeben, in dessen Laboratorium die meisten der fundamentalen Arbeiten auf diesem Gebiet ausgeführt worden sind. Auf der Grundlage dieser Strukturen soll in dieser Arbeit ein System der gut kristallisierten Silicate in Vorschlag gebracht werden. Die amorphen und mikrokristallinen Silicate, zu denen viele natürliche und so gut wie alle künstlichen Silicate gehören und über deren Struktur uns fast nichts bekannt ist, werden von dem System nicht mit umfasst.

Der hervorstechendste Zug der Silicatgitter, der unverändert in jedem Silicat angetroffen wird, ist die reguläre tetraedrische Anordnung der einander berührenden Sauerstoffionen um das zentrale Si^{4+}-Ion. Diese SiO_4-Tetraeder (siehe Fig. 1a) sind voneinander getrennt und unabhängig, sofern das Verhältnis $Si:O$ in der Einheitszelle wenigstens 1:4 oder mehr beträgt[5]). Wie jedoch in vielen Fällen gefunden wurde, können sich diese SiO_4-Tetraeder in der Weise vereinigen, dass sie ein oder mehrere Sauerstoffionen gemeinsam haben; dies ergibt eine Grundlage für die Systematisierung. Wenn ein Sauerstoffion zwei Tetraedern angehört, so wird die Gruppe $(SiO_3)-O-(SiO_3)$ gebildet, d. h. eine Disilicatgruppe (Si_2O_7) (siehe Fig. 1b). Die Zu-

[1]) F. MACHATSCHKI, Z. Krist. **70**, 211. 1929. [2]) B. E. WARREN, Z. Krist. 72, 493. 1930. [3]) ST. NÁRAY-SZABÓ, Z. Krist. **71**, 103. 1929. [4]) W. L. BRAGG, Z. Krist. **74**, 237. 1930. [5]) Bezüglich einer eingehenderen Behandlung dieser Frage siehe PAULING, J. Am. chem. Soc. **51**, 1018. 1929.

gehörigkeit eines Sauerstoffions zu mehr als zwei SiO_3-Gruppen ist theoretisch möglich, aber die Erfahrung zeigt, dass die Verteilung immer in der Weise erfolgt, dass zwei Tetraeder nur ein Sauerstoffion gemeinsam besitzen können (Ecke) und nie zwei (Kante) oder drei

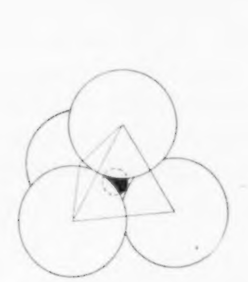


Fig. 1a. (SiO_4)-Tetraeder.

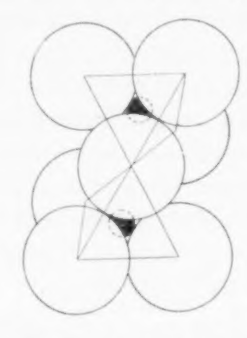


Fig. 1b. (Si_2O_7)-Gruppe.

(Fläche). Der nächste Schritt in der Anordnung der Gruppen ist also: $(SiO_3)-O-(SiO_2)-O-(SiO_3)$ oder (Si_3O_{10}); diese Gruppe ist vielleicht in gewissen Bleisilicaten vorhanden, deren Struktur noch nicht

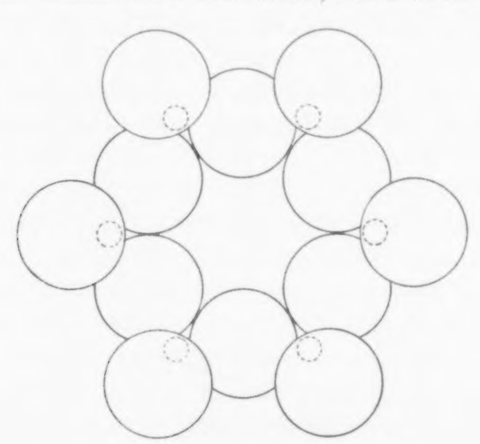


Fig. 2. (Si_6O_{18})-Ring.

bekannt ist. Bei diesen Gruppen ist es nun auch möglich, dass die beiden Endtetraeder eine weitere Ecke bilden, indem sie einen geschlossenen Ring ergeben:

$$(SiO_2)\begin{matrix} \diagup O-(SiO_2) \diagdown \\ \diagdown O-(SiO_2) \diagup \end{matrix} O.$$

Stabiler als diese etwas gezwungene Anordnung ist der 6-Ring im Beryll (Fig. 2) und ein ähnlicher Ring im Cordierit.

Es war eine sehr interessante Entdeckung, als man fand, dass die Verkettung der Tetraederecken unendlich fortgesetzt werden kann, mit dem Resultat, dass sich offene Ketten bilden (Fig. 3a):

$$-O-(SiO_2)-O-(SiO_2)-O- \quad \text{oder} \quad (SiO_3)_n\,{}^{1)}.$$

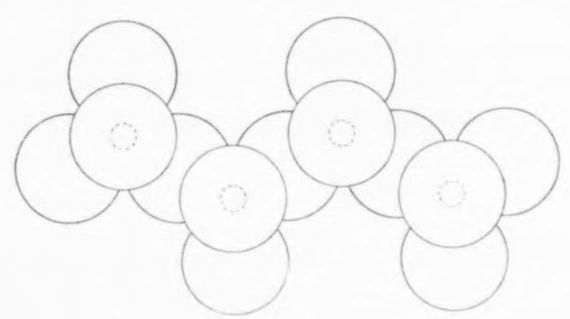


Fig. 3a. $(SiO_3)_\infty$-Kette.

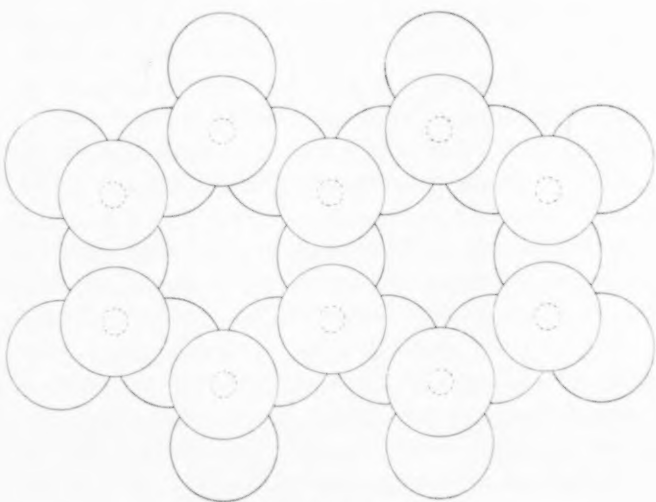


Fig. 3b. $(Si_4O_{11})_\infty$-Kette.

Diese einfachen Ketten können auch verdoppelt werden, wie in der Amphibolreihe (Fig. 3b), wo drei Ecken jedes Tetraeders zugleich

---

[1]) Siehe Warren und Bragg, Z. Krist.

anderen Tetraedern angehören, entsprechend der Zusammensetzung (Si_4O_{11}). Wenn die Aneinanderfügung der Ketten in einer Ebene unendlich fortgesetzt wird, so erhält man eine Silicium-Sauerstoff-Fläche von der Zusammensetzung (Si_4O_{10}) wie im Apophyllit[1], oder $(AlSi_3O_{10})$ wie im Glimmer[2] (Fig. 4). Schliesslich, wenn alle vier Ecken jedes Tetraeders zugleich anderen Tetraedern angehören, entsteht ein dreidimensionales $Si-O$-Netzgitter, wie in den Polymorphen von $(SiO_2)_n$.

In den offeneren Strukturen kann ein Teil des Siliciums durch Aluminium ersetzt werden, wie es in Amphibolen und besonders in Glimmern, Feldspaten und Zeolithen der Fall ist; hier ist daher das

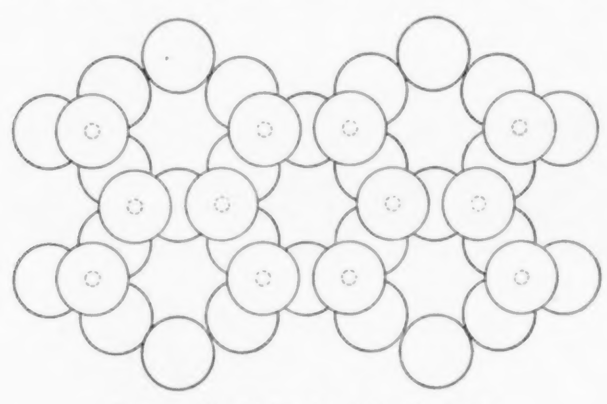


Fig. 4. $Si—O$-Fläche $[(Si, Al)_4O_{10}]_\infty$.

Verhältnis $(Si+Al):O$ wirklich gegeben. Es mag bemerkt werden, dass den obigen Prinzipien entsprechend keine solche selbständigen Gruppen, wie (Si_3O_8), (Si_2O_5) oder (Si_2O_6) existieren können, da ihre Bildung entweder die Zugehörigkeit zweier K a n t e n oder die Zugehörigkeit einer F l ä c h e zu z w e i Tetraedern voraussetzt. Die Metasilicate enthalten immer unendliche Ketten oder geschlossene Ringe. Deshalb können die Kieselsäuren mit den Formeln H_2SiO_3, $H_4Si_2O_6$, $H_4Si_3O_8$, $H_2Si_2O_5$ nicht als vereinzelte Moleküle existieren.

Diesen Prinzipien entsprechend, lassen sich die Silicate in folgender Weise einteilen[3]):

[1]) Unveröffentlichtes Resultat von W. H. Taylor und dem Verfasser. [2]) Siehe L. Pauling, Physic. Rev. Januar 1930 sowie W. L. Bragg und J. West, Z. Krist. **74**, 237 und 306. 1930. [3]) Vgl. W. L. Bragg, loc. cit.

1. Orthosilicate, (SiO_4)-Gruppen — Verhältnis $Si:O=1:4$ oder grösser
2. Selbständige $(Si-O)$-Gruppen — „ $Si:O=2:7$
   Disilicate (Si_2O_7)
   [Trisilicate[1]) (Si_3O_{10}) — „ $Si:O=3:10$]
   . . . .
   $(Si-O)$-Ringe, $[SiO_3]_n$, Beryll usw., (Si_6O_{18}) — „ $Si:O=1:3$
3. $(Si-O)$-Ketten
   a) einfache: $[SiO_3]_\infty$ oder $[(Al,Si)O_3]_\infty$ — „ $Si:O=1:3$
   b) doppelte: $[Si_4O_{11}]_\infty$ oder $[(Al,Si)_4O_{11}]_\infty$ — „ $Si:O=4:11$
4. $(Si-O)$-Ebenen: Glimmer usw., $[Si_4O_{10}]_\infty$ oder $[(Al,Si)_4O_{10}]_\infty$ — „ $Si:O=2:5$
5. Dreidimensionale $(Si-O)$-Netzgitter — „ $(Al,Si):O=1:2$.

Das Verhältnis Sauerstoff : Silicium ändert sich in diesen Gruppen kontinuierlich, wie in dem klassischen System von DANA[2]). Andererseits ist hier kein fundamentaler Unterschied zwischen Anhydro- und Hydrosilicaten gemacht (der ja auch in DANAS System nicht konsequent durchgeführt wurde), da diese Unterscheidung von dem neuen Gesichtspunkt aus von untergeordneter Bedeutung ist.

Wenn ein Silicat auch andere Anionen, wie z. B. (BO_4), S, (SO_4), (CO_3) usw. enthält[3]), so müssen die obigen Prinzipien der gleichzeitigen Zugehörigkeit der Silicatgruppen zu mehreren Tetraedern modifiziert werden. Solche Silicate unterscheiden sich von den reinen Silicaten auch im chemischen Verhalten. Sie werden nach den eigentlichen Silicaten in eine zweite grosse Abteilung eingeordnet. Die Titanosilicate, die den eigentlichen Silicaten sehr viel ähnlicher sind als den anderen, bilden das Bindeglied zwischen den beiden Abteilungen.

Die weitere Klassifikation beruht auf der Grundlage dieser Strukturtypen, mit einer weiteren Unterteilung, entsprechend den Valenzen der Metalle. Isomorphe Gruppen werden zusammengefasst, da hinreichend bewiesen ist, dass ihre Glieder die gleiche Struktur haben.

Einige der Strukturen weichen von anderen ab und zwar die einfacheren nur durch Einschaltung einer Metallhydroxydebene; z. B. bildet Olivin mit einer $Mg(OH)_2$-Ebene die Chondroditreihe, Cyanit mit einer $Fe(OH)_2$-Ebene den Staurolit; sie werden die „basischen Zweige" der Grundform genannt und nach diesen eingeordnet.

Es kann als gesichert gelten, dass eigentliche Anhydrosilicate, die ein $Si:O$-Verhältnis von $1:4$ oder noch grösser aufweisen (wie Al_2SiO_5), getrennte (SiO_4)-Gruppen enthalten und zu den Orthosilicaten ge-

---

[1]) Unbekannt. [2]) DANA, The system of mineralogy, 6. ed. 1892. [3]) Fluor und Chlor, die Sauerstoff ersetzen können, sind hierin nicht mit einbegriffen.

hören. Deshalb werden einige Silicate mit einem derartigen $Si:O$-Verhältnis in die Klasse der Orthosilicate eingeordnet, wenn auch ihre Struktur noch nicht bekannt ist.

Tabelle 2. Das Silicatsystem.

A. Eigentliche Silicate

I. Orthosilicate

a) Einwertige Metalle: unbekannt

b) Zweiwertige Metalle:

Chrysolith-Gruppe:

α) Forsterit Mg_2SO_4
Chrysolith $(Mg, Fe)_2SiO_4$
Fayalit Fe_2SiO_4
Knebelit $(Fe, Mn)_2SiO_4$
Tephroit Mn_2SiO_4

β) Monticellit $CaMgSiO_4$

Basischer Zweig:
Chondrodit-Gruppe:

α) Norbergit $Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$
β) Chondrodit $2\,Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$
γ) Humit $3\,Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$
δ) Klinohumit $4\,Mg_2SiO_4 . Mg(OH, F)_2$

Phenakit-Gruppe:
Phenakit Be_2SiO_4
Willemit Zn_4SiO_4

c) Dreiwertige Metalle:

Cyanit-Gruppe:
Cyanit Al_2SiO_5
Andalusit Al_2SiO_5
Sillimanit Al_2SiO_5
Mullit $Al_6Si_2O_{13}$
Topas $(AlF)_2SiO_4$

Basischer Zweig:
Staurolith-Gruppe:
Staurolith $2\,Al_2SiO_5 . Fe(OH)_2$

Zunyit-Gruppe:
Zunyit $[Al(OH, F, Cl)]_6Al_2(SiO_4)_3$

Eulytit-Gruppe:
Eulytit $Bi_4(SiO_4)_3$
Agricolit $Bi_4(SiO_4)_3$

d) Vierwertige Metalle:

Zirkon-Gruppe:
Zirkon $ZnSiO_4$
Thorit $ThSiO_4$

e) Ein- und zweiwertige Metalle: unbekannt

f) Ein- und dreiwertige Metalle:

Nephelin-Gruppe[1]):

α) Nephelin $NaAlSiO_4$
β) Kaliophilit $KAlSiO_4$

[1]) Diese Gruppe ist auch den Silicaten mit dreidimensionalem (Si, Al)—O-Netzgitter nahe verwandt.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

g) Zwei- und dreiwertige Metalle:
Granat-Gruppe:
Granat $R''_3R'''_2(SiO_4)_3$
Schorlomit $R''_3R'''_2(SiO_4)_3$

II. Silicate mit selbständigen Silicatgruppen
Offene Gruppen.
Disilicate:

a) Einwertige Metalle:	unbekannt
b) Zweiwertige Metalle:	Melilith-Gruppe:
	Melilith $Ca_2(Mg, Al)[(Si, Al)_2O_7]$
	Barysilit-Gruppe:
	Barysilit $Pb_3Si_2O_7$
c) Dreiwertige Metalle:	Thortveitit-Gruppe:
	Thortveitit $Sc_2Si_2O_7$
[Trisilicate]?	Meliphanit-Gruppe:
	Meliphanit $NaCa_2Be_2F[Si_3O_{10}]$
$Si—O$-Ringe: 6-Ringe	Beryll-Gruppe:
	Beryll $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$
	Cordierit-Gruppe:
	Cordierit $Al_3Mg_2[(Si_5Al)O_{18}]$

III. Silicate mit $Si-O$-Ketten

a) Einfache Kette:	Pyroxen-Gruppe:
	Diopsid $CaMg(SiO_3)_2$
	Augit $Ca(Mg, Fe, Al)[Si, Al)O_3]_2$
	Akmit $NaFe'''(SiO_3)_2$
	Spodumen $LiAl(SiO_3)_2$
	Jadeit $NaAl(SiO_3)_2$
	Enstatit-Gruppe:
	Enstatit $MgSiO_3$
	Hypersthen $(Mg, Fe)SiO_3$
	Wollastonit-Gruppe:
	Wollastonit $CaSiO_3$
b) Doppelte Ketten:	Amphibol-Gruppe:
	Anthophyllit
	Tremolit $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
	Aktinolith $Ca_2(Mg, Fe)_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
	Kupfferit $Mg_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
	Hornblende
	$(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe, Al)_5[(Si, Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$
	Glaukophan
	Riebeckit
	Krokydolith
	Arfvedsonit
	$(Ca, Na, K)_{2-3}(Fe''F''')_5[(Si, Al)_4O_{11}](OH)_2$
	Serpentin-Gruppe:
	Serpentin $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

IV. Silicate mit $(Si, Al) - O$-Ebenen

Apophyllit-Gruppe:
Apophyllit $Ca_4(Si_4O_{10})_2 \cdot KF \cdot 8\,H_2O$
Glimmer-Gruppe:
Muscovit $K(Al_2, Mg_3)[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
Paragonit $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
Lepidolit
Zinnwaldit
Biotit
Phlogopit $K(Al_2, Mg_3)[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
Clintonit-Gruppe:
Margarit $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$
Chloritoid $(Fe, Mg)_2Al_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$
Chlorit-Gruppe:
Chlorit $(MgFe)_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
Talk-Gruppe:
Talk $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$
Pyrophyllit $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$
Kaolin-Gruppe:
Kaolin $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$

V. Silicate mit dreidimensionalem (Si, Al)—O-Netzgitter

a) Verhältnis $Si : O = 1 : 4$ bis $3 : 8$

1. Meionit-(Skapolith-)Gruppe:
Meionit $Ca_4(Al_2Si_2O_8)_3(OH, Cl)_2$
Wernerit, Mizzonit } Meionit + Marialit
Marialith $Na_4(AlSi_3O_8)_3(OH, Cl)$
2. Euklas-Gruppe:
Euklas $Be(AlSiO_4(OH))$

b) Verhältnis $Si : O = 1 : 4$ bis $5 : 12$

1. Zeolith-Gruppe:
Thomsonit $(Ca, Na_2)(AlSiO_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$
Hydronephelit $HNa_2(AlSiO_4)_3 + 3\,H_2O$
Natrolith $Na_2(Al_2Si_3O_{10}) + 2\,H_2O$
Skolezit $Ca(Al_2Si_3O_{10}) + 3\,H_2O$
Mesolith $Ca_2Na_2(Al_2Si_3O_{10}) + 8\,H_2O$
Levyn $Ca(Al_2Si_3O_{10}) + 5\,H_2O$
Edingtonit $Ba(Al_2Si_3O_{10}) + 3\,H_2O$
Analcim $Na(AlSi_2O_6) + H_2O$
Chabasit $(Ca, Na_2)(AlSi_2O_6) + 6\,H_2O$
Gmelinit $(Ca, Na_2)(AlSi_2O_6) + 6\,H_2O$
Gismondit $Ca(AlSi_2O_6)_2 + 4\,H_2O$
Laumontit $Ca(AlSi_2O_6)_2 + 4\,H_2O$
Philippsit $(Ca, K_2)(AlSi_2O_6)_2 + 4^1/_2 H_2O$
Harmotom $(Ba, K_2)(Al_2Si_5O_{14}) + 6\,H_2O$
Faujasit $CaNa_2(Al_2Si_5O_{14})_2 + 2\,OH_2O$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Laubanit $Ca_2(Al_2Si_5O_{15}) + 6\,H_2O$
Stilbit $(CaNa_2)(AlSi_3O_8)_2 + 6\,H_2O$
Heulandit $Ca(AlSi_3O_8)_2 + 5\,H_2O$
Brewsterit $(Ca, Sr, Ba)(AlSi_3O_8) + 5\,H_2O$
Epistilbit $Ca(AlSi_3O_8)_2 + 5\,H_2O$
Ptilolith $(Ca, Na_2, K_2)(AlSi_5O_{12})_2 + 5\,H_2O$
Mordenit $(Ca, Na_2, K_2)(AlSi_5O_{12})_2 + 6\,H_2O$

2. Leucit-Gruppe:
Leucit $K(AlSi_2O_6)$
Pollucit $CS_2(Al_2Si_5O_{14}) + H_2O$

c) Verhältnis $Si:O = 3:8$ bis $1:4$

Feldspat-Gruppe:
Orthoklas $KAlSi_3O_8$
Hyalophan $KAlSi_3O_8 . BaAl_2Si_2O_8$
Mikroklin $KAlSi_3O_8$
Albit $NaAlSi_3O_8$
Oligoklas, Andesin, Labradorit } Albit + Anorthit
Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$

d) Verhältnis $Si:O = 1:2$

Quarz $(SiO_2)_\infty$
Tridymit $(SiO_2)_\infty$
Cristobalit $(SiO_2)_\infty$

B. Silicate, die andere Anionen enthalten

Titanosilicate. Orthosilicate

Titanit-Gruppe:
Titanit $CaTiSiO_5$
Guarinit $CaTiSiO_5$

Benitoit-Gruppe (Ringe?):
Benitoit $BaTi(Si_3O_9)$

Borosilicate

Datolit-Gruppe:
Datolith $CaB(SiO_4)(OH)$
Homilit $Ca_2Fe(Bo)_2(SiO_4)$

Axinit-Gruppe:
Axinit $H_2R''_4(Bo)Al_3(SiO_4)_5$

Danburit-Gruppe:
Danburit $CaB_2O(Si_2O_9)$

Turmalin-Gruppe:
Turmalin $XY_9B_3Si_6O_{31}H_x$[1])

Carbonatosilicate

Cancrinit-Gruppe:
Cancrinit (Formel zweifelhaft)

Cenosit-Gruppe:
Cenosit $Ca(Y, Er)_2(SiO_3)_4 . CaCo_3 . 2\,H_2O$

---

[1]) $X = Na, K, Ca, Mn$. $Y = Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Li$.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Vanadosilicate	Ardenit-Gruppe:
	Ardenit $Mn_4Al_4VSi_4O_{20}(OH)_4$
Sulphatosilicate	Sodalith-Gruppe:
	Sodalith $Na_8Al_6(SiO_4)_6SO_4$
	Hauyn
	Microsommit-Gruppe:
	Mikrosommit (Formel zweifelhaft)
Sulfosilicate. Orthosilicate	
	Helvit-Gruppe:
	Helvit $(Mn, Fe)_2(MnS)Be_2(SiO_4)_3$
	Danalith $(Mn, Fe, Zn)_2[(Zn, Fe)S]Be_2(SiO_4)_3$
Dreidimensionales $(Si, Al)O$ – Netzgitter	
	Lazurit-Gruppe:
	Noselit $Na_8Al_6(SiO_4)_6X$ [1])
	Lazurit $Na_8Al_6(SiO_4)_6X$
	Ultramarin $Na_8Al_6(SiO_4)_6X$
Silicate mit verschiedenen anderen Anionen	
	Thaumasit-Gruppe:
	Thaumasit $CaSiO_3CaCO_3CaSO_4 . 15 H_2O$

Wenn bei Analysen Wasserstoff gefunden wird, so zeigt dies im allgemeinen die Anwesenheit von OH-Ionen an, die von fast der gleichen Grösse wie Sauerstoffionen sind. Ihre Anwesenheit bedeutet einen „basischen Charakter" im chemischen Sinne, da sie immer mit den Metallionen verbunden sind. Es ist bemerkenswert, dass man keine Silicatstruktur kennt, wo eine OH-Gruppe an Silicium gebunden ist (saure Silicate), ein weiteres Zeichen für die Instabilität der hypothetischen Kieselsäuren, in denen natürlich OH-Gruppen mit Silicium verbunden angenommen werden müssen, wie $Si(OH)_4 = H_4SiO_4$ = Orthokieselsäure. Wie in der organischen Chemie wohlbekannt ist, kann das Kohlenstoffatom nicht mehr als eine OH-Gruppe binden; die Affinität zwischen Si und OH ist noch schwächer.

3. Die Eigenschaften der Silicate.

Unter den derzeit bekannten vielen Strukturtypen von Verbindungen können zunächst zwei grosse Klassen unterschieden werden: die sogenannten Ionengitter- und Molekulargittertypen [2]). Die ersteren werden beschrieben als aus positiven und negativen Ionen aufgebaut, die sowohl einatomig sein können, wie K^+ oder Cl^-, als auch aus einer

[1]) $X = S$, (SO_4), (CO_3) usw. [2]) Andere Typen, wie die Metallgitter und das Diamantgitter, sind bei unseren Betrachtungen von geringerer Bedeutung.

beschränkten Zahl von Atomen bestehen können, wie z. B. $(ClO_3)^-$, $(NH_4)^+$ usw. Während die dichte Packung der Bestandteile eines zusammengesetzten Ions feststellbar ist [so bilden z. B. die vier O^{2-}-Ionen und das P^{5+}-Ion, die ein $(PO_4)^{3-}$-Ion aufbauen, ein dichtgepacktes Tetraeder aus O^{2-}-Ionen mit dem P^{5+}-Ion als Zentrum), kann kein Anzeichen von unabhängigen Molekülen im chemischen Sinne entdeckt werden. Infolge der starken Anziehungskräfte zwischen den positiv und den negativ geladenen Ionen zeigen diese das Bestreben, sich einander möglichst zu nähern oder mit anderen Worten, das zu einem gewissen Ion gehörende Volumen nähert sich einem Minimum.

Andererseits haben wir die organischen Verbindungen, wie Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ oder Hexamethylenbenzol $C_6(CH_3)_6$, in deren Struktur durch die genaue Analyse unzweifelhaft die Existenz diskreter chemischer Moleküle nachgewiesen ist. In diesen Verbindungen werden nur die Atome desselben Moleküls durch starke Kräfte aneinander gebunden, so dass sie dicht zusammenliegen und grosse Lücken zwischen den einzelnen Molekülen vorhanden sind, da diese Moleküle nur von Kräften zweiter Ordnung (VAN DER WAALSsche Kräfte) zusammengehalten werden. Demgemäss sind derartige Kristalle oftmals weich und ihre Lösungswärme ist klein.

Bei der Betrachtung der Silicatstrukturen wird es klar, dass diese nicht zu den Molekülgittern gehören können. Diese Tatsache wird durch die beträchtliche (und in einigen Fällen maximal mögliche) Dichte dieser Strukturen zum Ausdruck gebracht. Dass die Siliciumatome in Silicaten ionisiert sein müssen, ist ebenso evident auf Grund der Tatsache, dass der scheinbare Durchmesser eines neutralen Siliciumatoms in „metallischem" Silicium 2·3 Å beträgt, während das ionisierte Si^{4+}, das seine äussere Elektronenschale vollständig verloren hat, einen Durchmesser von nur 0·6 Å besitzt.

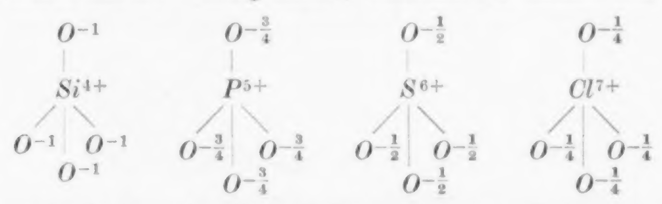
Die allgemeinen Eigenschaften der Silicate sind: grosse Härte[1]), geringe chemische Aktivität und eine Festigkeit des Gitters, wie sie sich in der besonderen Art von Isomorphismus von Ionenpaaren zeigt, die die gleichen Durchmesser und die gleiche Gesamtzahl von Valenzen besitzen — eine Erscheinung, die in anderen Verbindungen unbekannt ist. Die Festigkeit ihrer Gitter wird auch durch die Untersuchungen über die Elektrolyse der Silicate (siehe unten) illustriert, sowie durch

[1]) Ausgenommen im Falle sehr vollkommener Spaltbarkeit (Glimmer, Talk).

die Existenz frei beweglicher Bestandteile in gewissen Gittern (Ultramarine, Zeolithe).

Die bei der Verbindung zweier Ionen freiwerdende Energie ist in erster Annäherung proportional dem Produkt ihrer Valenzen und umgekehrt proportional dem Endabstand der Ionen. Bei der Bildung eines SiO_4-Ions mit dem kleinen und stark geladenen zentralen Si^{4+}-Kation wird eine grosse Wärmemenge entwickelt (der $Si-O$-Abstand beträgt nur 1·62 Å, der $K-Cl$-Abstand 2·65 Å). Die SiO_4-Ionen sind neben den Metallionen die kleinsten Einheiten im Schmelzfluss, und da sie eine grosse negative Valenz haben (nämlich 4), so wirken zwischen ihnen und den Metallionen starke Coulombsche Kräfte. Daher entsteht eine grosse Reaktionswärme, wenn ein Silicat kristallisiert. Besondere Grössenverhältnisse führen zu einer sehr dichten Packung, und die resultierende starke Anziehung erklärt die Härte dieser Kristalle.

Ionenverbindungen der $R_n(XO_4)$-Reihe können analoge tetraedrische Anionen, wie $(SiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^{-}$ usw. enthalten. Diese Verbindungen zeigen zunehmende Löslichkeit und chemische Aktivität, aber abnehmende Härte, wenn man im periodischen System von links nach rechts geht. Dies erklärt sich durch die verschiedenen elektrostatischen Restvalenzen der Sauerstoffionen dieser Gruppen. Die „elektrostatische Valenzkraft" einer Silicium-Sauerstoffbindung ist Eins [Valenz des Si^{4+}, dividiert durch die Zahl der umgebenden Atome[1])]. Daher ist von den beiden negativen Valenzen jedes O^{2-}-Ions die eine durch das Si^{4+} kompensiert, während die andere frei bleibt:



Wenn die Valenz des Zentralions zunimmt, so nehmen auch die elektrostatischen Valenzbindungen zu und es bleibt eine kleinere negative Ladung an den Sauerstoffionen übrig. Die Anziehung zwischen diesen und den Metallionen ist entsprechend kleiner[2]).

Die Silicate sind durch die besondere Fähigkeit charakterisiert, mittels der zwei Tetraedern gemeinsamen Sauerstoffionen viele SiO_4-

1) Siehe L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **51**, 1018. 1929. 2) Der Autor verdankt diese Bemerkung Herrn Prof. W. L. Bragg.

Gruppen miteinander zu verbinden. Diese gemeinsamen Sauerstoffionen sind vollständig abgesättigt durch die zwei elektrostatischen Valenzbindungen der beiden benachbarten Siliciumionen und die Anordnung ist daher ziemlich stabil, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccc} & O & & O & & O & \\ & | & & | & & | & \\ -O^{-2} - & Si^{+4} & - O^{-2} - & Si^{+4} & - O^{-2} - & Si^{+4} & - O^{-2} - \\ & | & & | & & | & \\ & O & & O & & O & \end{array}$$

Die entstehenden einfach, zweifach oder dreifach unendlichen Anordnungen von verbundenen Tetraedern sind deshalb in sich fest. Isomorphismus von Ionenpaaren kommt meistens in solchen Silicaten vor, die unendlich fortgesetzte Gruppen enthalten.

Die Festigkeit der Silicatgitter erhellt in interessanter Weise aus den Eigenschaften ihrer Elektrolyse. Festes Glas (das nicht streng amorph ist, sondern aus sehr kleinen Kristalliten besteht) kann, wie Warburg gezeigt hat, zwischen Quecksilberelektroden bei relativ niedriger Temperatur elektrolysiert werden, wenn das Ganze noch im mechanischen Sinne fest ist. Nur die Na^+-Ionen bewegen sich, wenn eine hinreichende Potentialdifferenz an die Elektroden angelegt wird, und sie lösen sich während der Elektrolyse in der Quecksilberkathode in einer dem Faradayschen Gesetz entsprechenden Menge; die Leitfähigkeit vermindert sich und das Glas verliert seine Durchsichtigkeit. Wo bleiben die Anionen, die den herausgezogenen Na^+-Ionen äquivalent sind? Wir finden, dass bei einer mässigen Erhitzung des veränderten Glases eine äquivalente Menge Sauerstoffgas frei wird. So fest ist also das Gitter, dass einzelne seiner Bestandteile herausgezogen werden können, ohne dass das Ganze auseinanderfällt. Die Elektrolyse von Silicatkristallen ist ebenfalls bereits weit unter ihrem Schmelzpunkt möglich; die Existenz einer Polarisation beweist dies unzweifelhaft.

Eine andere Erscheinung, die die ausserordentliche Festigkeit und Beständigkeit dieser Gitter illustriert, zeigen die Silicate mit frei beweglichen Bestandteilen, wie die Zeolithe und die Ultramarine. Erstere besitzen nach Taylor und Jaeger ein sehr offenes Gitter aus verbundenen SiO_4- und AlO_4-Tetraedern, die derart zusammengefügt sind, dass grosse Löcher und Kanäle den ganzen Kristall durchziehen. Die Moleküle des Wassers und anderer Flüssigkeiten finden leicht ihren Weg in und durch diese Kanäle; sie sind nicht durch

Valenzkräfte an das Gitter der Zeolithe gebunden. Einen ähnlichen Fall stellen die Ultramarine dar, bei denen Na_2S, Na_2SO_4 usw. in den Löchern Platz finden. Abgesehen von dem festen Grundbau des Gitters gibt es kein konstantes Verhältnis zwischen den wandernden Bestandteilen; nur eine obere Grenze kann man angeben, die diese nicht zu überschreiten vermögen, wenn nämlich die Löcher vollständig gefüllt sind.

Zugleich bemerken wir in diesen Verbindungen eine viel grössere chemische Reaktivität als in anderen Silicaten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit von der Ausdehnung der Berührungsfläche abhängt und Zeolithe ebensowohl wie Ultramarine eine beträchtliche innere Fläche besitzen, die für Flüssigkeiten erreichbar ist, so kann die Reaktion sehr schnell vor sich gehen. Man hat ferner zu beachten, dass die Metallionen in Zeolithen und Ultramarinen durch die Sauerstoffionen viel weniger abgeschirmt werden als z. B. in Pyroxenen, im Topas oder im Granat, und dass sie daher leichter mit dem Gitter reagieren.

Im allgemeinen enthalten Silicate OH-Ionen, d. h. alle wasserhaltigen Silicate mit Ausnahme der Zeolithe reagieren beträchtlich leichter mit chemischen Agentien. Dies beruht auf der Tatsache, dass die elektrostatischen Valenzbindungen dieser OH-Ionen sehr viel schwächer sind als diejenigen der O^{2-}-Ionen, so dass sie schwache Punkte für den chemischen Angriff darbieten. Andererseits ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, eine ins einzelne gehende Erklärung für die Säurelöslichkeit aller Silicate zu geben. Während Aluminosilicate und Metasilicate, die Ringe oder Ketten von Atomgruppen enthalten, in Säuren unlöslich sind; lässt sich eine andere Regelmässigkeit nicht feststellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit[1]) zwischen dem Kristall und der Säure hängt von der Berührungsfläche ab, und wir haben es ja nie mit ideal-vollkommenen, sondern mit unvollkommenen Kristallen zu tun (Mosaikkristalle). Da wir infolge dieses Umstandes sehr wenig über die Ausdehnung der inneren Kristallfläche wissen, so können wir auch keine bestimmten Gesetze aufstellen.

Beim Auflösen oder Schmelzen gewinnen die SiO_4-Gruppen ihre Beweglichkeit zurück. Sie haben eine grosse Neigung, sich zu vereinigen und kompliziertere Einheiten zu bilden, nämlich Ringe oder Ketten. Wenn diese erst einmal gebildet sind, so wird die Kristalli-

[1]) Wenn diese sehr klein ist, so ist es unmöglich, ein Gleichgewicht zu erreichen.

sation viel schwerer, da die Ketten wahrscheinlich biegsam sind und sich untereinander verstricken. Deshalb rekristallisieren Silicate, die unter den im Laboratorium üblichen Bedingungen gelöst sind, niemals wieder aus der Lösung; und aus demselben Grunde kristallisieren geschmolzene Silicate selten bei der Abkühlung aus. Dies geschieht vielmehr nur in gewissen einfachen Fällen (Olivin, Diopsid usw.). Die Bildung komplizierter Silicatkristalle in der Natur ist demzufolge ein sehr langsam verlaufender Vorgang gewesen, den wir nicht nachahmen können. Die Umwandlungen aus einem Silicattypus in einen anderen, wie sie in der Natur vorgekommen sind, müssen ebenfalls sehr langsam vor sich gegangen sein. Die chemische Erklärung solcher Änderungen ist im allgemeinen recht unbefriedigend. Wir können aber hoffen, dass die zunehmende Kenntnis der Silicatstrukturen und insbesondere ihrer Gittereigenschaften zu einer vollständigen Erschliessung dieses schwierigen Gebiets führen wird.

Zusammenfassung.

Nach Beschreibung der früheren Theorien der Zusammensetzung von Silicaten werden die charakteristischen Eigenschaften ihrer Kristallstruktur angegeben. Auf Grund dieser Strukturen wird ein Silicatsystem vorgeschlagen, das die wohlkristallisierten Verbindungen umfasst. Die eigentlichen Silicate und diejenigen Silicate, die andere Anionen enthalten, bilden zwei grosse Abteilungen; die weitere Unterteilung erfolgt entsprechend den in ihnen enthaltenen Silicatgruppen, d. h. 1. Orthosilicate: SiO_4-Gruppen; 2. selbständige Gruppen, z. B. Si_2O_7; 3. $Si-O$-Ketten; 4. $Si-O$-Ebenen; 5. dreidimensionales $Si-O$-Netzwerk.

Die Eigenschaften der Silicate: ihre Härte, ihre verschiedene chemische Aktivität usw., werden auf der Grundlage der Strukturen erklärt.

Zum Schluss wünscht der Verfasser Herrn Prof. W. L. Bragg, F. R. S., seinen aufrichtigen Dank für das dauernde Interesse und die Beratung bei der Diskussion dieser Arbeit zum Ausdruck zu bringen. Der Verfasser hat ein Reisestipendium des Ungarischen Kultusministeriums inne.

Manchester, Physikalisches Institut der Universität.
Mai 1930.

Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen des Polyoxymethylens[1]) mit Hilfe röntgenometrischer Methoden[2]).

Von

Emil Ott.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 30.)

Der Polymerisationsgrad einiger Polyoxymethylene wird röntgenometrisch mit grosser Sicherheit bestimmt. Sie stellen lange Ketten dar; das Paraformaldehyd besteht aus 32 Formaldehydgruppen, das γ-Polyoxymethylen aus 60, und das δ-Polyoxymethylen aus 24; die Länge einer Formaldehydgruppe ist 1·88 bis 1·89 Å. Es wird erwiesen, dass auch im Falle hochpolymerer Körper Moleküle gleicher Länge den Kristall aufbauen können. Die Röntgendiagramme der einzelnen Modifikationen zeigen charakteristische Unterschiede, die Kristalle sind im allgemeinen nur pseudohexagonal.

A. Zusammenfassung früherer Untersuchungen.

Die Feststellung des Polymerisationsgrades der polymeren Formaldehydderivate mit Hilfe der Röntgenspektren ist verschiedentlich versucht worden. Arbeiten wurden unabhängig ausgeführt, einerseits von Mie und Hengstenberg[3]), andererseits vom Verfasser[4]).

Die Untersuchungen zerfielen in zwei Teile, nämlich:

a) Studium der Derivate des Polyoxymethylens,

b) Studium der Polyoxymethylene.

a) Studium der Derivate des Polyoxymethylens.

Die untersuchten Derivate waren eine Reihe von Oxymethylendiacetate. Mie und Hengstenberg untersuchten auch einige Oxymethylendimethyläther (solche Produkte standen mir nicht zur Verfügung), welche analoge Resultate lieferten.

Die Röntgendiagramme der verschiedenen Produkte waren unter sich sehr ähnlich in bezug auf die relativ stärker ausgeprägten „äusseren" Linien. Diese „äusseren" Linien sind zudem ganz analog zu denjenigen der Polyoxymethylene gebaut. Diese „äusseren" Linien

---

[1]) Vgl. dazu auch die Arbeiten von H. Staudinger und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **126**, 425. Lieb. Ann. **474**, 145. 1929 usw. [2]) Vgl. auch die vorläufige Mitteilung in Science **71**, 465. 1930. [3]) G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. **126**, 435. 1927. J. Hengstenberg, Ann. Physik [4], **84**, 245. 1927. [4]) Emil Ott, Helv. chim. Acta **11**, 300. 1928.

wurden im wesentlichen mit den Querdimensionen des Elementarkörpers in Zusammenhang gebracht. Die Diagramme der Diacetate zeigen aber weiterhin in der Nähe des Primärfleckes ganz schwache Linien. Die sin-Werte dieser „inneren" Linien stehen für jedes Diagramm genau im Verhältnis von 1:2:3:4. Die Reflexe müssen als entsprechende Ordnungen der Basis angesehen werden. Die aus diesen Linien berechnete Länge des Moleküls ändert sich von Diacetat zu Diacetat, und zwar genau so, wie zufolge der chemischen Bestimmungen von STAUDINGER erwartet werden sollte. Die Untersuchungen liefern ganz unabhängig von chemischen Gesichtspunkten einen Beweis für die STAUDINGERsche Kettenstruktur der Oxymethylendiacetate.

Beim Übergang von einem gegebenen Diacetat zum nächst höheren beträgt der Zuwachs ein CH_2O-Molekül und sollte deshalb in der ganzen Reihe konstant sein. Dies ist natürlich nur zutreffend, wenn in allen Diacetaten die Molekülachse angenähert denselben Winkel mit der Basis bildet, was wohl ruhig vorausgesetzt werden darf.

Bei den Produkten, welche mir zur Verfügung standen, ist durchaus kein konstanter Zuwachs vorhanden, und zwar muss diese Diskrepanz auf die nicht einheitliche Zusammensetzung der Produkte zurückgeführt werden.

HENGSTENBERG hat einen angenähert konstanten Zuwachs von 1·9 Å festgestellt. Der Vergleich der Schmelzpunkte zeigt, dass ihm offenbar reinere Präparate zur Verfügung standen (sämtliche untersuchten Produkte wurden gütigst von Herrn Prof. H. STAUDINGER überlassen).

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass meine Längenbestimmungen mindestens so genau sind, da alle vier Ordnungen vermessen werden konnten, während HENGSTENBERG anscheinend nur die 2., 3. und 4. Ordnung vermass[1]).

Die bereits erwähnten „äusseren" Linien sind um so mehr verschieden von denen der Polyoxymethylene (Aufspaltung gewisser Linien), je niedriger das Diacetat ist. Bei den Polyoxymethylenen können in manchen Fällen alle Linien der Lage nach sehr gut mit einem hexagonalen Elementarkörper in Einklang gebracht werden. Wie zu erwarten wäre, stört der Einbau der Acetatgruppen die hexagonale Symmetrie um so mehr, je häufiger er erfolgt.

[1]) Vgl. loc. cit. S. 259.

Die röntgenometrischen Untersuchungen haben daher die Kettenstruktur der Oxymethylendiacetate bewiesen. Die Länge eines Formaldehydmoleküls in der Kette ist angenähert 1·9 Å; die Symmetrie des Elementarkörpers weicht um so mehr von der hexagonalen Idealsymmetrie ab, je niedriger das Diacetat ist. Die Molekülgrösse kann röntgenographisch ermittelt werden.

b) Studium der Polyoxymethylene.

Mehrere der Polyoxymethylene erscheinen bei der mikroskopischen Beobachtung in Form hexagonaler Tafeln, so dass in erster Annäherung hexagonale Struktur angenommen werden darf. Alle Diagramme sind anscheinend identisch und lassen sich in guter Übereinstimmung mit einem orthohexagonalen Elementarkörper indizieren. Die Hauptschwierigkeit besteht in der Festlegung der Identitätsperiode in der Richtung der c-Achse.

Mie und Hengstenberg nahmen ursprünglich an: $b = 7{\cdot}89$ Å, $a = 4{\cdot}56$ Å, $c = 3{\cdot}54$ Å. Die Bestimmungen gewannen durch das Studium eines γ-Polyoxymethylens in Faserform (nach neueren Untersuchungen dürfte es sich aber eher um ein α-Polyoxymethylen handeln[1]) (es standen mir leider keine solchen Fasern zur Verfügung) sehr an Sicherheit.

Mein Elementarkörper hatte die Dimensionen $a = 7{\cdot}79$ Å, $b = 4{\cdot}53$ Å, $c = 7{\cdot}02$ Å. Es besteht demnach zwischen den beiden Bestimmungen ein sehr enger Zusammenhang, nur hat in meinem Fall die c-Achse den doppelten Wert. Die Erklärung ist im folgenden begründet: Die bei den Diacetaten erwähnten „inneren“ Linien sind nach Mie und Hengstenberg bei den Polyoxymethylenen nicht vorhanden. Sie wählen die Linie vom Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2} = 25{\cdot}85°$ als (002) und erhalten dadurch den für c angegebenen Wert. In meinen Aufnahmen ist dagegen eine sehr schwache „innere“ Linie vom Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2} = 6° 18'$ vorhanden, welche im Zusammenhang mit den an den Diacetaten gesammelten Erfahrungen sicher mit der c-Achse in Zusammenhang gebracht werden muss. Als 1. Ordnung (001) aufgefasst ergibt sich $c = 7{\cdot}02$ Å. Die Existenz „innerer“ Linien ist, wie

---

[1]) Staudinger, Ann. S. 248.

noch weiter unten erwähnt werden soll, von MIE und HENGSTENBERG angefochten worden.

Bei weiterem Studium an wohlausgebildeten Fasern des γ-Polyoxymethylens (bzw. α-Polyoxymethylens) kam HENGSTENBERG schliesslich zur Annahme des folgenden Elementarkörpers: $a = 7{\cdot}74$ Å, $b = 4{\cdot}46$ Å, $c = 17{\cdot}35$ Å (angenähert das $2^1/_2$fache meines Wertes). Dieser c-Wert ist aus Schichtlinien gewonnen worden und kann nicht kleiner angenommen werden; wohl könnte aber c ein Mehrfaches dieses Wertes darstellen. Eine Übereinstimmung zwischen den beiden Arbeiten könnte leicht erzielt werden, indem der Wert von HENGSTENBERG als der 2. Ordnung ($c = 2 \cdot 17{\cdot}35$ bis $34{\cdot}7$ Å) und mein Wert als der 5. Ordnung ($c = 5 \cdot 7{\cdot}02$ bis $35{\cdot}1$ Å) entsprechend, aufgefasst würden. Wie aus den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen entnommen werden kann, muss auch der von HENGSTENBERG angegebene Wert sicherlich geändert werden.

In einer Erwiderung[1]) wurde die von mir angegebene „innere“ Linie als fraglich hingestellt und vermutet, „dass ich das Opfer eines Irrtums gewesen sei“.

Immerhin konnten Gründe angegeben werden[2]), welche diese Auffassung als unwahrscheinlich erscheinen liessen. Es wurde dabei eine Fortsetzung der Untersuchungen in Aussicht gestellt. Die Einrichtung eines Röntgeninstituts im hiesigen Laboratorium hat mich nun in die Lage versetzt, diese Aufgabe durchzuführen; die vorläufigen Resultate werden im folgenden Abschnitt mitgeteilt werden.

Abgesehen von den genannten, relativ geringfügigen Abweichungen hat sich ein stärkerer Gegensatz in der Auffassung über die Struktur der Hochpolymeren und Interpretation der zugehörigen Röntgendiagramme entwickelt. Wenn man den Polyoxymethylenen eine Kettenstruktur nach STAUDINGER zuschreiben will, so wird man röntgenometrische Resultate erwarten, die mit den an höheren Fettsäuren, Paraffinen usw. gewonnenen Resultaten nicht im krassen Widerspruch stehen. Die bekannten Untersuchungen von SHEARER, SAVILLE, MÜLLER, TRILLAT, sowie PRINS und COSTER, haben gezeigt, dass bei solchen Produkten Reflexionen der Basis (Kettenlänge in Richtung der c-Achse) durch eine überraschend hohe Anzahl von Ordnungen beobachtet werden konnten. Die Präparate waren dabei

---

[1]) G. MIE und J. HENGSTENBERG, Helv. chim. Acta **11**, 1047. 1928. [2]) EMIL OTT, Helv. chim. Acta **12**, 330. 1929.

nach der Längsrichtung orientiert. Wäre eine analoge Kettenstruktur bei den Polyoxymethylenen vorhanden, so müssten wenigstens einige der niedrigeren Ordnungen der Basis beobachtet werden können. Nach den Untersuchungen von Mie und Hengstenberg ist dies aber nicht der Fall. Da die Autoren aber an der, aus chemischen Gründen wahrscheinlichen, Kettenstruktur festhalten wollen, wird angenommen, dass einerseits die Moleküle sehr lang sind, andererseits, dass sich Moleküle ungleicher Länge im Kristall zusammenlagern. Dadurch könnten sich natürlich Reflexe, die den einzelnen Kettenlängen zugeschrieben werden müssten, der Beobachtung entziehen. Wenn aber Mie und Hengstenberg annehmen, einen röntgenometrischen Beweis für die Kettenstruktur der Polyoxymethylene erbracht zu haben, muss dieser Anschauung unbedingt widersprochen werden. Die bisherigen Effekte können sowohl durch kleine, als grosse Kette genügend erklärt werden. Der Beweis der Kettenstruktur liegt bisher durchaus auf chemischem Gebiet. Röntgenometrisch ist nur insofern ein allerdings äusserst wichtiger Beitrag geliefert worden, indem die Kettenstruktur der Diacetate sichergestellt wurde. Fasst man vom chemischen Standpunkte aus diese Diacetate als Spaltstücke der Polyoxymethylene auf, so ist natürlich auch die Kettenstruktur dieser gegeben.

In meiner Arbeit hatte ich versucht, die röntgenometrischen Resultate so weit als möglich unabhängig von chemischen Betrachtungen zu halten. Es schien mir nicht berechtigt, einen übermässig hohen Polymerisationsgrad anzunehmen bei diesen synthetisch erzeugten Produkten. Wenn aber der Polymerisationsgrad nicht übermässig hoch ist, darf erwartet werden, dass sich in manchen Fällen Moleküle gleicher Länge zusammenlagern. Dann müssen aber Reflexionen der Basis beobachtbar werden (die nachstehende Untersuchung hat tatsächlich zu diesem Resultat geführt). Da in meinen Diagrammen nur eine einzige „innere" Linie auftrat, musste diese als 1. Ordnung aufgefasst werden. Dadurch wurde die Annahme eines Viererkomplexes unvermeidlich. Allerdings liess die relativ grosse Abweichung zwischen beobachteter und berechneter Dichte eine Unstimmigkeit vermuten, welche nun durch diese neuen Untersuchungen behoben wird.

Mie und Hengstenberg sowie auch Staudinger vertreten die Auffassung, dass die Bestimmung des Elementarkörpers im Falle hochpolymerer Stoffe keinen direkten Schluss auf die Grösse des Moleküls zulässt. Dies kann natürlich nur solange richtig sein, als

aus experimentellen Gründen die wahre Grösse des Elementarkörpers nicht bekannt ist. Die im folgenden bestimmte wahre Länge des Elementarkörpers ermöglicht nun aber eine relativ genaue Feststellung des Polymerisationsgrades.

Hengstenberg sagt zusammenfassend unter anderem aus: Die Gleichheit der Pulverdiagramme der verschiedenen Modifikationen wird nachgewiesen (entspricht auch meiner ursprünglichen Auffassung).

Gemische der hohen Diacetate ergeben dasselbe Diagramm wie die Hochpolymeren (Polyoxymethylene), sie geben kein Molekulargitter, es fügen sich also Moleküle verschiedener Länge aneinander.

Diese Anschauungen werden im folgenden widerlegt werden.

B. Neuere Untersuchungen.

Die Wiederholung der Versuche zeigte, dass, angenähert in der früher angegebenen Lage, Interferenzen vorhanden sind; dabei wurde die Strahlung des Eisens und Chroms verwendet. Es war nun aber möglich, die Linie in zwei Komponenten aufzulösen, deren Mittelwert ungefähr mit den früheren Werten zusammenfällt. Der früher angegebene Wert ist für *Cu*-Strahlung $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}110$; mit *Fe*-Strahlung wurde beim δ-Polyoxymethylen gefunden (auf *Cu*-Strahlung umgerechnet) 0·111; mit *Cr*-Strahlung beim γ-Polyoxymethylen bzw. Paraformaldehyd 0·108 und 0·107. Die Aufspaltung ist wohl ermöglicht worden durch das Wegrücken der Linien von der *Br*-Absorptionskante der photographischen Emulsion.

Es hat sich aber gleichzeitig ein Umstand erkennen lassen, der die gesamte Frage der Strukturermittlung der Polyoxymethylene sowie anderer Hochpolymerer im neuen Licht erscheinen lässt.

Die genannten Linien sind nämlich begleitet von einer Reihe weiterer Linien. Die sin-Werte aller „inneren" Linien stehen im Verhältnis bestimmter ganzer Zahlen und müssen im Zusammenhang mit den an den Polyoxymethylendiacetaten, Fettsäuren usw. gemachten Erfahrungen unbedingt als Reflexionen der Basis angesehen werden. Es lässt sich daraus die 1. Ordnung der Basis eindeutig ermitteln und daher ist auch die Feststellung der Länge der Kettenmoleküle ermöglicht. Die so gewonnenen Resultate stimmen im wesentlichen mit Staudingers Auffassungen überein.

Die „inneren" Linien sind im allgemeinen von Modifikation zu Modifikation verschieden. In manchen Fällen lassen sich aber auch in den „äusseren" Linien Unterschiede feststellen, welche für die entsprechenden Produkte charakteristisch sind.

Es ist noch die Frage aufzuwerfen, weshalb bei den früheren Untersuchungen nur eine „innere" Linie festgestellt wurde. Der Grund mag darin liegen, dass die Intensitäten geringer waren und dass nur diejenigen Linien, welche auf einen mehr intensiven Untergrund fielen (Br-Absorptionskante) besonders beobachtbar waren. Das nachträgliche Studium der früher erhaltenen Platten zeigt, dass auch tatsächlich weitere „innere" Reflexe schwach angedeutet sind.

Apparatur.

Als Röntgenröhre diente das grosse Modell der Hadding-Siegbahn-Röhre (Firma Dr. Carl Leiss). Die Ionenröhre wurde dem Elektronentyp vorgezogen wegen der grösseren Reinheit der erzeugten Strahlung. Die Debye-Scherrer-Kammer hatte einen Durchmesser von 114·8 mm (hergestellt von der Firma Dr. Carl Leiss). Bei Verwendung der Cr-Strahlung wurde die Röhre mit etwa 15 bis 20 Milliamp. belastet, wobei eine Belichtungsdauer von 9 bis 12 Stunden benötigt wurde. Als Film diente der doppelseitig begossene Röntgenfilm der Eastman Kodac Company.

Das Auftreten der „inneren" Linien kann nicht auf die üblichen Fehlerquellen zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass die Linien von Substanz zu Substanz verschieden sind, schliesst die Möglichkeit, dass die Linien von der Blende oder dem Kollodiumröhrchen herrühren, vollständig aus.

Die Auffassung der Absorptionskanten ist unzulässig. Erstens spricht das Ordnungsverhältnis dagegen; zweitens die Tatsache, dass bei Verwendung derselben Wellenlänge bei verschiedenen Präparaten (Paraformaldehyd, α-Polyoxymethylen, γ-Polyoxymethylen, gewöhnliche Darstellung, sowie auch sublimiert) die „inneren" Linien durchaus verschieden ausfallen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass, obwohl zwischen den Diagrammen geringe Unterschiede bestehen, dieselben in bezug auf die stärksten Linien, und nur diese kommen ja für diese Bestrahlung in Frage, genügend genau übereinstimmen. Bei der Reduzierung auf den kleinen Massstab konnten daher im Falle von Absorptionskanten durchaus keine Unterschiede erwartet werden. Der dritte und besonders entscheidende Punkt ist der, dass bei der

Aufnahme ein und desselben Präparats mit verschiedenen Wellenlängen (*Fe*- und *Cr*-Strahlung) im Falle von Absorptionskanten keine Verschiebung auftreten sollte. Wegen der grossen Übereinstimmung der Hauptdiagramme wurde der Versuch zuerst nur so ausgeführt, dass das δ-Polyoxymethylen mit *Fe*-Strahlung und alle anderen Polyoxymethylene mit *Cr*-Strahlung belichtet wurden. Aus den weiter unten mitgeteilten Werten ist eine Verschiedenheit ausser allem Zweifel ersichtlich. Besonders im Falle des untersuchten α-Polyoxymethylens, welches in bezug auf die „äusseren" Linien völlig mit dem δ-Polyoxymethylen übereinstimmt, sind die Unterschiede besonders ausgeprägt (die „inneren" Linien des α-Polyoxymethylens konnten noch nicht genau vermessen werden). Das γ-Polyoxymethylen, sublimiert, wurde zudem ausser mit *Cr*-Strahlung auch mit *Cu*-Strahlung aufgenommen. Dabei ist die im Falle reeller „innerer" Linien zu erwartende Verschiebung nach innen ausser allem Zweifel in der richtigen Grössenordnung vorhanden. Die genaue Vermessung ist hier naturgemäss erschwert, so dass diese qualitative Mitteilung genügen muss. Von der Deutung der beobachteten Linien als Absorptionskanten muss also sicherlich abgesehen werden.

δ-Polyoxymethylen.

Diese Aufnahmen wurden zuerst vorgenommen und *Fe*-Strahlung verwendet. Die inneren Linien geben folgende Werte (vgl. Fig. 1):

$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2} : 0{\cdot}0214$	Abweichung in Proz.
4° 53′	0·0851	3·98	0·5
6° 13′	0·1083	5·06	1·2
7° 23′	0·1285	6·00	0·0
8° 35′	0·1492	6·97	0·4
9° 53′	0·1716	8·02	0·2
11° 07′	0·1928	9·01	0·1

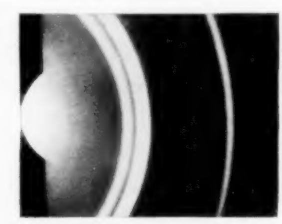


Fig. 1. δ-Polyoxymethylen. *Fe*-Strahlung.

Die sin-Werte stehen also mit vorzüglicher Genauigkeit im Verhältnis 4:5:6:7:8:9; dabei ist zu berücksichtigen, dass die zwei innersten Linien am schwersten zu vermessen sind. Dabei sind auch weitere Ordnungen angedeutet, die aber nicht sicher vermessen werden können. Der Abfall der Intensitäten ist normal. Alle Linien sind nur schwach ausgebildet und die Vermessung ist nicht leicht. Die Vermessung ist stets so vorgenommen worden, dass alle Linien auf einmal

Tabelle

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}\cdot 0{\cdot}798$	Intensitäten	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$, be
0	13° 02′	0·2258	0·1802	st.	—
1	14° 24′	0·2487	0·1985	sst.	394
2	19° 41′	0·3368	0·2681	m	—
3	21° 48′	0·3714	0·2964	st.	879
4	25° 33′	0·4318	0·3446	s.—m.	1187
5	27° 45′	0·4656	0·3717	s.—m.	1381
6	29° 06′	0·4863	0·3880	ss.	1505
7	29° 54′	0·4985	0·3978	ss.	1582
8	30° 53′	0·5133	0·4096	m.—st.	1677
9	31° 48′	0·5270	0·4205	ss.	1768
10	33° 18′	0·5490	0·4381	ss.	1919
11	34° 49′	0·5710	0·4557	m.	2076
12	38° 30′	0·6225	0·4968	s.—m.	2468
13	42° 06′	0·6704	0·5350	s.	2862
14	43° 00′	0·6820	0·5442	ss.	2960
15	44° 36′	0·7022	0·5606	ss.	3143
16	45° 51′	0·7155	0·5728	s.	3280
17	48° 24′	0·7478	0·5970	ss.	3564
18	50° 00′	0·7660	0·6116	s.—m.	3740
19	53° 06′	0·7997	0·6381	s.—m.	4071
20	57° 42′	0·8453	0·6745	s.	4549
21	59° 27′	0·8612	0·6872	s.	4722
22	61° 51′	0·8817	0·7036	s.	4950
23	64° 03′	0·8992	0·7175	ss.	5148
24	66° 24′	0·9164	0·7313	ss.	5348
25	68° 54′	0·9330	0·7445	ss.	5542
26	79° 18′	0·9826	0·7840	s.	6147

vermessen wurden und dann erst die Berechnung vorgenommen wurde. Es sind nie einzelne Linien nachträglich wieder vermessen worden, um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Alle mitgeteilten Resultate entsprechen der ersten Vermessung. In Fällen, wo die anfängliche Vermessung zu unsicher war, wurde einzig durch Wiederholung der Aufnahme mit besser angepasster Expositionsdauer eine Verbesserung erzielt.

Für δ-Polyoxymethylen berechnet sich daher für die 1. Ordnung der Basis mit genügender Genauigkeit: $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0214$, und der dazu gehörige Netzebenenabstand

$$d = \frac{\lambda_{Fe\,K\alpha}}{2\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}} = 1{\cdot}93 : 0{\cdot}0428 = 45{\cdot}1\ \text{Å}.$$

Da die Reflexionen verhältnismässig scharf ausgebildet sind, darf angenommen werden, dass benachbarte Moleküllängen keine wesentliche Rolle spielen.

Polyoxymethylen.

$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$, ber.	Indices	Abweichungen in Proz.
—	β-Linie	—
395	(200) (110)	0·0; 0·3
—	β-Linie	—
885	(20, 13) (11, 13)	0·7
1183	(020) (310)	0·0; 0·3
1369	(028) (318)	0·6; 0·9
1473	(02, 10) (31, 10)	1·9; 2·1
1581	(400) (220)	0·4; 0·1
1677, 1673, 1670	(406) (02, 13) (31, 13) (00, 24)	0·2; 0·0; 0·2; 0·4
1762	(408) (228)	0·3
1929	(20, 23) (11, 23)	0·5
2072	(40, 13) (22, 13)	0·5; 0·2
2462	(02, 21) (31, 21)	0·1; 0·2
2860	(40, 21) (22, 21)	0·2; 0·1
2955, 2965	(428) (138) (518)	0·4; 0·2; 0·2
3121, 3110	(42, 11) (13, 11) (51, 11)	1·0; 0·7; 1·1
3260, 3249	(42, 13) (13, 13) (51, 13)	0·8; 0·6; 0·9
3559	(600) (330)	0·5; 0·1
3700	(607) (337)	1·4; 1·1
4048, 4011, 4018, 4038	(60, 13) (33, 13) (42, 21) (15, 21) (51, 21)	0·4; 0·6; 1·5; 1·3; 0·8
4606	(60, 19) (33, 19)	0·8; 1·2
4749, 4706, 4717	(620) (040) (60, 20) (33, 20)	0·2; 0·6; 0·3; 0·1
4919	(048) (628)	0·3; 0·6
5228, 5141, 5124, 5134	(60, 24) (33, 24) (240) (710) (530)	1·3; 1·5; 0·1; 0·5; 0·3
5309, 5319	(248) (718) (538)	0·4; 0·7; 0·5
5541, 5551	(24, 12) (71, 12) (53, 12)	0·3; 0·0; 0·2
6170, 6180	(24, 19) (71, 19) (53, 19)	0·5; 0·4; 0·5

Das gesamte erhaltene Diagramm ist in Tabelle 1 enthalten. Die geschätzten Intensitäten sind dabei ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark und sst = sehr stark. Der Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2}$ sowie $\sin \frac{\vartheta}{2}$ entsprechen den Werten, wie sie für *Fe*-Strahlung gefunden wurden. Um den Vergleich mit den früher angegebenen Diagrammen zu ermöglichen, sind die sin-Werte auch auf *Cu*-Strahlung umgerechnet worden, durch Multiplikation mit

$$\lambda_{Cu\,K\alpha} : \lambda_{Fe\,K\alpha} = 1{\cdot}54 : 1{\cdot}93 = 0{\cdot}798.$$

Die $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$-Werte gelten ebenfalls für die *Cu*-Strahlung.

Der Vergleich mit dem Hengstenbergschen Diagramm zeigt eine gute Übereinstimmung. Es muss dabei auch berücksichtigt werden, dass einige ganz nach aussen liegende Linien, welche mit *Cu*-Strahlung beobachtbar sind, bei Verwendung grösserer Wellenlängen wegen $\sin \frac{\vartheta}{2} > 1$ nicht auftreten können. Alle Interferenzen

lassen sich mit guter Genauigkeit bei Verwendung eines orthohexagonalen Grundkörpers indizieren. Die Dimensionen des Elementarkörpers sind

$$a = 7{\cdot}76\,\text{Å}; \quad b = 4{\cdot}47\,\text{Å}, \quad c = 45{\cdot}1\,\text{Å}.$$

Die Werte für a und b stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten von Hengstenberg überein, c hat natürlich einen ganz verschiedenen Wert. Die quadratische Form wird

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4\,a^2}\,h^2 + \frac{\lambda^2}{4\,b^2}\,k^2 + \frac{\lambda^2}{4\,c^2}\,l^2 = 0{\cdot}0098\,h^2 + 0{\cdot}02969\,k^2 + 0{\cdot}00029\,l^2;$$

ferner $a:b = 1{\cdot}736 = \sqrt{3}\ \ (\sqrt{3} = 1{\cdot}732)$.

Wie aus der Tabelle 1 entnommen werden kann, ist die Indizierung im wesentlichen mit derjenigen Hengstenbergs in Übereinstimmung. Die l-Werte sind natürlich angenähert im Verhältnis der verschieden gewählten c-Achsen, nämlich mit $\frac{45{\cdot}1}{17{\cdot}35} = 2{\cdot}6$, multipliziert. Eine wesentliche Abweichung in der Indizierung muss nur in bezug auf die Hengstenbergschen Linien (009) und (00, 18), welche in unserem Falle (00, 24) bzw. (00, 48) werden, vorgenommen werden; darüber wird weiter unten berichtet werden. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$-Werten ist im allgemeinen bedeutend besser als 1%. Die Linien 6, 15 und 16, welche etwas grössere Abweichungen zeigen, sind wohl die β-Linien von 8, 18 und 19.

Da wir also sicher in erster Annäherung den orthohexagonalen, basiszentrierten Elementarkörper annehmen dürfen, lässt sich die Anzahl (n) von Formaldehydgruppen im Elementarkörper feststellen, bei Verwendung der Dichte des ϑ-Polyoxymethylens, welche angenähert $1{\cdot}48\,\frac{g}{\text{cm}^3}$ ist. (Bei Schwebeversuchen von Polyoxymethylenen in Chloroform von der Dichte $1{\cdot}48\,\frac{g}{\text{cm}^3}$ hat sich ergeben, dass es immer einzelne Teile gibt, welche deutlich untersinken, so dass 1·48 wohl einen etwas zu niedrigen Wert darstellt.) Es ist

$$n = \frac{1{\cdot}48 \cdot 0{\cdot}606 \cdot 7{\cdot}76 \cdot 4{\cdot}47 \cdot 45{\cdot}1}{30} = 46{\cdot}76.$$

Da die Zelle zweifach primitiv ist, ergibt sich die Anzahl von Formaldehydgruppen pro Kettenmolekül zu 23·38 oder angenähert 24. Der Umstand, dass dieser Wert 2·5% zu niedrig bestimmt wird, kann dadurch erklärt werden, dass einerseits die Dichte wohl etwas zu

niedrig ist, andererseits ist aber das Volumen des Elementarraums nicht genau so wie angegeben, sondern wohl etwas grösser. Es ist nämlich die hexagonale Struktur nur in erster Annäherung vorhanden, es liegt wahrscheinlich monokline pseudohexagonale Struktur vor. Der Grad der Pseudohexagonalität ist dabei bei den verschiedenen Polymeren recht verschieden; beim vorliegenden ϑ-Polyoxymethylen ist er recht hoch.

In allen Diagrammen ist der Reflex von $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}1985$ relativ breit; die Verbreitung kann dabei nicht allein durch die grosse Intensität erklärt werden. Für die angegebene orthohexagonale Indizierung ist dieser Reflex herrührend von (200) und (110), wobei beide Reflexe genau zusammenfallen müssen. Die Verbreitung ist ein Anzeichen dafür, dass dies nicht ganz genau zutrifft. Tatsächlich lässt sich beim δ-Polyoxymethylen gerade der Beginn einer Aufspaltung erkennen; beim γ-Polyoxymethylen dagegen ist die Aufspaltung ganz deutlich (vgl. Fig. 2 und Tabellen). Dabei sind beim γ-Polyoxymethylen sowie beim Paraformaldehyd auch weiter aussen liegende Reflexe stark verbreitet oder aufgespalten. Es ist also im allgemeinen nur pseudohexagonale Symmetrie vorhanden; genau hexagonale Symmetrie dürfte ein ganz besonderer Spezialfall darstellen. Dadurch ist aber die Abweichung vom Wert 24 genügend erklärt. (Es muss auch berücksichtigt werden, dass bei dieser Berechnung von der Endgruppe völlig abgesehen wird.)

Eine weitere Prüfung dieses Wertes ergibt sich folgendermassen: Sind 24 Formaldehydgruppen in einer Kette vorhanden, so muss erwartet werden, dass die 24. Ordnung mit relativ grosser Intensität auftritt. Dies trifft genau zu im Falle von *Fe*-Strahlung für die starke Linie, $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}5133$ (für *Cu*-Strahlung $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}4096$). Es ist $0{\cdot}5133 : 24 = \mathbf{0{\cdot}0214}$, was genau mit dem aus der inneren Linie erschlossenen Wert übereinstimmt. Wegen der kettenförmigen Anordnung

$$\begin{array}{ccccccccc} & H & & H & & H & & & \\ \cdots - & C & - O - & C & - O - & C & - O - & \cdots \\ & H & & H & & H & & & \end{array}$$

und des nahezu gleichen Reflexionsvermögens von Kohlenstoff und Sauerstoff, muss auch die 48. Ordnung mit relativ grosser Intensität erwartet werden. Dies ist wiederum erfüllt. Bei Verwendung von *Fe*-Strahlung kann dieser Wert nicht beobachtet werden. Ich ent-

nehme ihn daher dem HENGSTENBERGschen Diagramm und rechne auf Eisen um. Die fragliche Linie ist mittelstark und hat $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}821$, $0{\cdot}821 : 48 = 0{\cdot}0171$. Für *Fe*-Strahlung umgerechnet ergibt sich $0{\cdot}0171 \cdot \frac{1{\cdot}93}{1{\cdot}54} = \mathbf{0{\cdot}0214}$, was wiederum eine vorzügliche Übereinstimmung darstellt.

HENGSTENBERG fand bei den Diacetaten beim Übergang von einem Diacetat zum nächsthöheren einen Zuwachs von etwa 1·9 Å. Dies muss daher die ungefähre Länge sein, welche ein Formaldehydmolekül in der Kette beansprucht. Für ϑ-Polyoxymethylen berechnet sich der Wert zu 45·1 Å : 24 = 1·88 Å, was eine gute Übereinstimmung darstellt, da naturgemäss der bei den Diacetaten ermittelte Wert 1·9 etwas unsicher ist.

Es ergibt sich daher überzeugend, dass im Diagramm des vorliegenden ϑ-Polyoxymethylens „innere" Linien vorhanden sind, aus denen sich in einfacher Weise die Kettenlänge des Moleküls, sowie der Polymerisationsgrad feststellen lassen. Die Formel wird $(CH_2O)_{24}$, wobei von den Restgruppen vorläufig abgesehen wird. Überraschend ist dabei, dass benachbarte Molekülgrössen keine Rolle spielen, was bedeutet, dass die Hochpolymeren viel einheitlicher gebaut sein können als gewöhnlich angenommen wird. Auch ist bemerkenswert, dass die „inneren" Linien beobachtet werden können, ohne dass die Kristallite parallel orientiert sind.

γ-Polyoxymethylen, sublimiert.

Auch in diesem Präparat sind die Kristallite beliebig orientiert. Die „inneren" Linien sind etwas weniger scharf ausgebildet. Bei Verwendung von *Cr*-Strahlung ergab sich (vgl. Fig. 2):

$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2} : 0{\cdot}02016$	$\sin\frac{\vartheta}{2} : 0{\cdot}01008$	Abweichung in Proz.
6° 21′	0·1106	5·48	10·97	0·3
7° 30′	0·1305	6·48	12·95	0·4
8° 42′	0·1513	7·50	15·01	0·1
9° 48′	0·1702	8·44	16·88	0·7

Weitere ungerade Ordnungen sind angedeutet. Die sin-Werte verhalten sich also genau wie 11 : 13 : 15 : 17. Bei so geringer Anzahl hoher Ordnungen ist natürlich die Bestimmung nicht so sicher, doch ist die Übereinstimmung so gut, dass man die Bestimmung wohl im

wesentlichen als genügend gesichert ansehen darf. Der Intensitätenabfall innerhalb der ungeraden Ordnungen ist normal, doch ist die 15. Ordnung etwas schwächer ausgebildet. Die geraden Ordnungen sind nicht vorhanden. Die 1. Ordnung besitzt daher $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0101$; der zugehörige Netzebenenabstand ist

$$d = \lambda_{Cr\,K\alpha} : 2 \cdot 0{\cdot}0101 = 2{\cdot}29\ \text{Å} : 0{\cdot}0202 = 113{\cdot}4\ \text{Å}.$$

Nimmt man an, dass die Längsachse der Moleküle den gleichen Winkel mit der a–b-Ebene bildet wie im Falle von δ-Polyoxymethylen (also ungefähr senkrecht auf der Basis steht; weiter unten bewiesen), so muss per CH_2O-Gruppe wiederum angenähert die beim δ-Polyoxymethylen gefundene Länge von etwa 1·88 Å gefunden werden. In diesem Falle wird das Kettenmolekül 60 Formaldehydwerte enthalten, da 113·4 Å : 60 = 1·89 Å

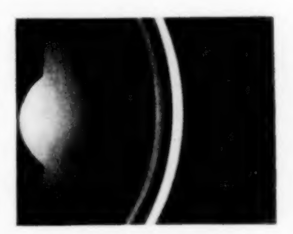


Fig 2. γ-Polyoxymethylen. Cr-Strahlung.

Tabelle 2. γ-Polyoxymethylen, sublimiert.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}\cdot 0{\cdot}672 = \sin\frac{\vartheta'}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta'}{2}$	Intensitäten
0	15° 18′	0·2639	0·1773	— β	m.—st.
1	15° 46′	0·2717	0·1826	— β	m.—st.
2	16° 49′	0·2893	0·1944	0·0387	sst.
3	17° 21′	0·2982	0·2004	0·0402	sst.
4	23° 33′	0·3996	0·2685	0·0718 β	m.
5	26° 07′	0·4402	0·2958	0·0875	st.
6	27° 45′	0·4656	0·3129	0·0979	ss
7	30° 48′	0·5120	0·3441	0·1184	s.—m.
8	33° 18′	0·5490	0·3689	0·1360	m.
9	35° 21′	0·5786	0·3888	0·1512	ss.
10	36° 18′	0·5920	0·3978	0·1582	ss.
11	37° 24′	0·6074	0·4082	0·1666	st.
12	40° 27′	0·6488	0·4360	0·1900	ss.
13	41° 24′	0·6613	0·4444	0·1975	ss.
14	42° 24′	0·6743	0·4531	0·2053	m.
15	46° 21′	0·7236	0·4863	0·2363	ss.
16	47° 27′	0·7367	0·4951	0·2450	s.
17	51° 42′	0·7848	0·5273	0·2780	ss.
18	52° 33′	0·7939	0·5335	0·2846	s.
19	54° 00′	0·8090	0·5436	0·2955	ss.
20	55° 45′	0·8266	0·5554	0·3086	ss.
21	57° 57′	0·8476	0·5696	0·3244	s.
22	62° 00′	0·8830	0·5934	0·3521	ss., breit
23	65° 06′	0·9070	0·6095	0·3715	s.—m.
24	70° 51′	0·9447	0·6348	0·4029	s.—m., breit
25	79° 09′	0·9821	0·6600	0·4356	ss., breit

ist. Bei diesem Polyoxymethylen macht sich nun die nur pseudo-hexagonale Symmetrie ausser allem Zweifel bemerkbar. Die ursprüngliche breite Linie (200) = (110) ist deutlich in zwei Komponenten aufgespalten (bei Verwendung von *Cu*-Strahlung bereits nicht mehr feststellbar) (vgl. Tabelle 2, sowie Fig. 2 und 4). Die weiteren vorhandenen Aufspaltungen und Verbreiterungen können leicht der Tabelle 2 entnommen werden. Die scharfe Aufspaltung der ursprünglichen zweiten Linie von $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}1985$ (für *Cu*-Strahlung) kann nun dazu verwendet werden, etwas über das vorliegende Kristallsystem auszusagen. Im angenähert hexagonalen Fall wird diese Linie erfolgreich als (200) = (110) indiziert. Bei der Aufspaltung weiss man nicht ohne weiteres, welche Linie als (200) und welche als (110) anzusehen ist. Doch existieren naturgemäss nur zwei Möglichkeiten der Zuordnungen. Für eine gegebene Wahl des Kristallsystems hängt die Zuordnung davon ab, wie erfolgreich das ganze Diagramm indiziert werden kann. Macht man die zunächst am nächsten liegende Annahme rhombischer Symmetrie, so ergibt sich, dass für keinen der zwei Fälle für einige wichtigste Ebenen (*hko*) völlig befriedigende Zuordnung möglich ist.

Wählt man die Linie Nr. 2 als (110) und die Linie Nr. 3 als (200), so ist die quadratische Form für Ebenen (*hko*)

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = (100{\cdot}4\,h^2 + 277{\cdot}5\,k^2)\,10^{-4}.$$

Form	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ beobachtet
(020)	0·1110	0·1184
(310)	0·1181	0·1184
(400)	0·1606	0·1582
(220)	0·1511	0·1512
(130)	0·2598	0·2450
(600)	0·3614	0·3521
(330)	0·3401	0·3521
(420)	0·2716	0·2780
(510)	0·2787	0·2780

Wählt man die zweite Linie als (200) und die dritte Linie als (110), so wird die quadratische Form für Ebenen (*hko*)

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = (94{\cdot}5\,h^2 + 307{\cdot}1\,k^2)\,10^{-4}.$$

Form	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beobachtet
(020)	0·1228	0·1184
(310)	0·1157	0·1184
(400)	0·1512	0·1512
(220)	0·1606	0·1582
(130)	0·2858	0·2846
(600)	0·3402	0·3521
(330)	0·3614	0·3521
(420)	0·2740	0·2780
(510)	0·2669	0·2780

Es können daher a und b nicht genau aufeinander senkrecht stehen und die Kristallklasse kann nicht rhombisch sein, sondern ist höchstens monoklin. Es fragt sich nun, ob zwischen triklin und monoklin entschieden werden kann.

In den höchst symmetrischen Fällen muss die c-Achse sicher angenähert senkrecht auf der Basis stehen. Wir haben dort also einen Reflex der Basis festgestellt, deren zugehöriger Identitätsabstand gleich der Länge eines Formaldehydmoleküls ist. Bei analoger Bauart der Ketten (was wohl im wesentlichen ruhig angenommen werden darf) müsste sich aber dieser Identitätsabstand bei eintretender Neigung der Molekülachse gegen die Basis verkürzen, $\sin \frac{\vartheta}{2}$ müsste grösser werden. Der Vergleich der Diagramme zeigt aber, dass die fragliche Reflexion $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}4096$ nur geringfügigen Änderungen unterworfen ist (innerhalb der Fehlergrenzen). Es wird für γ-Polyoxymethylen $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}4082$ aus dem mit Cr-Strahlung aufgenommenen Film, und $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}4099$ aus der Aufnahme mit Cu-Strahlung.

Diese Linie muss daher nach dem früher Gesagten die 60. Ordnung der Basis darstellen. Für Cr-Strahlung ergibt sich der $\sin \frac{\vartheta}{2}$ der 1. Ordnung als $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}6074 : 60 = 0{\cdot}01012 = 0{\cdot}0101$, was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus den inneren Linien ermittelten Wert $\sin \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}01008 = 0{\cdot}0101$ übereinstimmt. Die Länge für eine CH_2O-Gruppe wird 2·29 Å : 2 · 0·6074 = 1·89 Å (aus den inneren Linien berechnet 1·89 Å), was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert für ϑ-Polyoxymethylen (1·88 Å) übereinstimmt.

Bei Verwendung von *Cu*-Strahlung tritt aussen mit verstärkter Intensität ein Reflex auf, welcher als die 120. Ordnung der Basis aufgefasst werden muss (in Analogie zur 48. Ordnung beim δ-Polyoxymethylen). Es ist $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}8228$, was im Bereich der Fehlergrenzen das doppelte der 60. Ordnung darstellt.

Es darf daher geschlossen werden, dass das vorliegende γ-Polyoxymethylen dem monoklinen System angehört und pseudohexagonal ist. Ob die anderen pseudohexagonalen Modifikationen ebenfalls monoklin sind, oder ob auch rhombische Symmetrie vorliegen kann (trikline Symmetrie ist wohl auszuschliessen, da, soweit bis jetzt erkannt werden kann, die *c*-Achse senkrecht auf der Basis steht; vgl. auch den weiter unten behandelten Fall des Paraformaldehyds), kann natürlich vorläufig noch nicht entschieden werden.

Es ergibt sich daher zusammenfassend in überzeugender Weise, dass das vorliegende γ-Polyoxymethylen aus langen Kettenmolekülen besteht, welche 60 CH_2O-Gruppen enthalten. Die Interferenzen, welche von der Basis herrühren, sind relativ scharf, so dass angenommen werden darf, dass auch in diesem Fall benachbarten Kettenlängen keine wesentliche Bedeutung zukommt. Auch in diesem Fall ist von den von Staudinger postulierten Endgruppen vorläufig abgesehen worden.

Paraformaldehyd.

Das Präparat (Eastman Organic Chemicals) ergibt im Röntgendiagramm deutliche Verbreiterung und Aufspaltung gewisser Linien (vgl. Tabelle 3 sowie Fig. 5) und ist daher ebenfalls nur als pseudohexagonal anzusehen. Dabei ist das Diagramm aber prinzipiell von demjenigen des besprochenen γ-Polyoxymethylen verschieden. Das zeigt sich, indem die oft besprochene innere stärkste Linie nur verbreitert ist (Aufspaltung im Fall von γ-Produkt), während aber gewisse äussere Linien des γ-Polyoxymethylens beim Paraformaldehyddiagramm ganz beträchtlich verbreitert sind (vgl. Fig. 4 und 5). Der Typ der Hexagonalität ist hier also sicherlich etwas verschieden. Es ist damit auch die frühere Auffassung der Identität der Diagramme der Polyoxymethylene, wobei von den inneren Reflexen der Basis abgesehen sei, widerlegt. Die besprochenen Diagramme des δ-, γ- und Parapolyoxymethylens sind deutlich voneinander verschieden.

Tabelle 3. Paraformaldehyd.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}\cdot 0{\cdot}672 = \sin\frac{\vartheta'}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta'}{2}$	Intensitäten
0	15° 42′	0·2706	0·1818	0·0330	st.
1	17° 21′	0·2982	0·2004	0·0401	sst.
2	22° 09′	0·3770	0·2533	0·0642	ss.
3	23° 42′	0·4020	0·2701	0·0729	m.
4	24° 45′	0·4187	0·2714	0·0735	ss.
5	26° 10′	0·4410	0·2964	0·0819	st.
6	26° 27′	0·4454	0·2993	0·0896	ss.
7	31° 00′	0·5150	0·3461	0·1198	s.—m.
8	33° 42′	0·5548	0·3728	0·1384	s., breit
9	35° 18′	0·5779	0·3883	0·1510	ss.
10	37° 42′	0·6115	0·4109	0·1688	m.—st., breit
11	40° 36′	0·6508	0·4373	0·1912	ss.
12	42° 09′	0·6711	0·4510	0·2034	ss.
13	42° 48′	0·6794	0·4566	0·2082	s.—m., breit
14	43° 45′	0·6915	0·4647	0·2160	ss.
15	45° 33′	0·7139	0·4792	0·2301	ss.
16	47° 33′	0·7379	0·4959	0·2459	s.
17	50° 12′	0·7683	0·5163	0·2666	ss.
18	54° 30′	0·8141	0·5471	0·2993	ss.
19	55° 48′	0·8271	0·5558	0·3090	ss.
20	58° 12′	0·8499	0·5711	0·3261	s.
21	62° 54′	0·8902	0·5982	0·3578	ss.
22	67° 15′	0·9222	0·6197	0·3841	ss., breit
23	71° 42′	0·9494	0·6380	0·4070	s., „
24	75° 15′	0·9671	0·6499	0·4223	ss., „
25	81° 45′	0·9897	0·6651	0·4424	s., „

Da der Paraformaldehyd einen beträchtlichen Prozentsatz Wasser besitzt, wurde vermutet, dass vielleicht dieses an der Deformation schuld sei. Mehrtägiges Trocknen des Produkts im Vakuumexsiccator mit Ölpumpenvakuum zeigte keinen Unterschied im Diagramm, obschon die Dichte des Produkts wesentlich gesteigert wurde. Es darf daher wohl angenommen werden, dass der Wassergehalt keine massgebende Rolle bei der Deformation der Kristallsymmetrie spielt.



Fig. 3. Paraformaldehyd. *Cr*-Strahlung.

Auch dieses Diagramm ergab charakteristische „innere" Linien. Bei Verwendung von *Cr*-Strahlung wurde gefunden (vgl. Fig. 3):

$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2} : 0{\cdot}01889$	Abweichung in Proz.
6° 30′	0·1132	5.99	0·2
7° 36′	0·1323	7.00	0·0
8° 37′	0·1498	7.93	0·9
9° 48′	0·1702	9.01	0·1

Auch hier sind weitere Ordnungen angedeutet. Die sin-Werte verhalten sich genau wie 6 : 7 : 8 : 9. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die 8. Ordnung abnormal schwach ist, so dass für diese Linie die Genauigkeit geringer ist. Die anderen Ordnungen deuten normalen Intensitätsabfall an.

Unter der früheren Annahme, dass die *c*-Achse senkrecht auf der Basis stehe, berechnet sich die Länge des Moleküls zu

$$d = \frac{2\cdot 29}{2 \cdot 0\cdot 0189} = \mathbf{60\cdot 6\ \text{Å}}.$$

Das Molekül enthält daher 32 Formaldehydgruppen

$$60\cdot 6\ \text{Å} : 32 = 1\cdot 89\ \text{Å}.$$

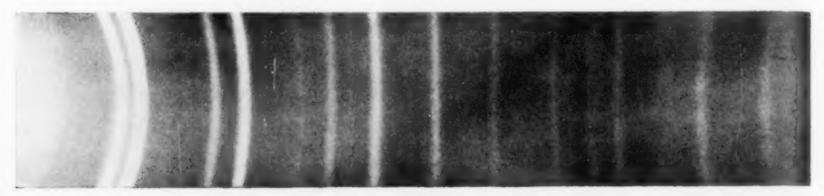


Fig. 4. γ-Polyoxymethylen. *Cr*-Strahlung.



Fig. 5. Paraformaldehyd. *Cr*-Strahlung.

Dabei ist die gefundene Länge für eine CH_2O-Gruppe genau gleich wie im Falle des γ-Polyoxymethylens.

Die früher gegebene Prüfung für die Frage, ob die *c*-Achse genügend genau senkrecht auf der Basis stehe, ist hier unsicher, da der in Frage kommende Reflex verbreitert ist. Für die innere Partie des Reflexionsringes (aufgefasst als Überlagerung zweier Ringe) ergibt sich $\frac{\vartheta}{2} = 37° 24'$ (für *Cr*-Strahlung), was genau mit dem für das γ-Polyoxymethylen erhaltenen Wert übereinstimmt. Aus dem äusseren Ring wird dagegen $\frac{\vartheta}{2}$ zu $37° 57'$ geschätzt, wozu ein *d*-Wert von 1·86 Å gehört. Wäre dies der Wert, der einer CH_2O-Gruppe entspräche, so

müsste die Moleküllänge durch diese Zahl teilbar sein; es ist aber $60\cdot6 : 1\cdot86 = 32\cdot58$, so dass die erste Annahme wohl die vernünftigere ist.

Wir dürfen daher schliessen, dass der Paraformaldehyd aus 32 CH_2O-Gruppen aufgebaut ist und dass das Kettenmolekül wiederum angenähert senkrecht auf der Basis steht.

Da beim γ-Polyoxymethylen nur die ungeraden Ordnungen auftreten, fragt es sich, ob vielleicht beim δ-Polyoxymethylen und beim Paraformaldehyd nur die geraden Ordnungen auftreten sollten. Es müssten dann die angegebenen Ordnungen mit 2 multipliziert werden, wobei natürlich auch die doppelte Länge für die Moleküle, sowie doppelt so hoher Polymerisationsgrad resultieren würden. Diese Frage lässt sich naturgemäss nicht eindeutig erledigen, doch kann aus Analogiegründen geschlossen werden, dass die fraglichen Grössen wohl den angegebenen Werten entsprechen müssen. Eine genaue Berechnung wäre möglich, sobald die Koordinaten aller Atome eindeutig festgestellt wären. Es liesse sich dann die Intensität für alle Ordnungen angeben. Dies ist aber vorläufig ausgeschlossen. Wir wissen lediglich mit Sicherheit, dass die CH_2—O—CH_2—O-Kette nicht geradlinig sein kann, da die experimentell gefundene Länge von 1·88 bis 1·89 Å für eine C—O-Gruppe sicherlich wesentlich kleiner ist als die aus den Atomradien von C und O berechnete Summe. Wir müssen daher eine zickzackförmige Anordnung der C—O—C—O-Ketten längs der c-Achse annehmen.

Im analogen Falle der höheren Fettsäuren[1]) hat es sich gezeigt, dass für Palmitinsäure bis zu der 9. Ordnung die ungeraden Ordnungen stärker auftreten, in den höheren Ordnungen dagegen sind die geraden Ordnungen mit grösserer Intensität vorhanden.

Aus Analogiegründen dürften wir auch im Falle der Polyoxymethylenketten erwarten, dass in gewissen Ordnungsbereichen die ungeraden und die geraden Ordnungen der Basis verschieden geschwächt werden.

Im Falle des γ-Polyoxymethylens ergibt sich mit Sicherheit, dass im Bereich der 11. bis 17. Ordnung nur die ungeraden Ordnungen stark vorhanden sind. Wir würden nicht erwarten, dass andere analog gebaute Modifikationen von angenähert gleicher Kettenlänge im selben Bereich die geraden Ordnungen ausschliesslich ausgebildet hätten, denn das würde eine total verschiedene Gruppierung in der c-Achse

[1]) Prins und Coster, Nature **118**, 83. 1926.

nötig machen. Multiplizieren wir aber die Werte für δ-Polyoxymethylen bzw. Paraformaldehyd mit 2, so erhalten wir die 8. bis 18. bzw. 12. bis 18. Ordnung, also im selben Bereich der Ordnungen nur die geraden Ordnungen, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Molekülgrösse von derselben Grössenordnung wäre. Dies ist durchaus unwahrscheinlich, so dass den angegebenen Werten wohl die grössere Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden muss.

Das Auftreten relativ scharfer innerer Ringe in den beschriebenen Fällen macht es notwendig, anzunehmen, dass auch im Falle Hochpolymerer Moleküle gleicher Länge zusammen kristallisieren können. Dieser Befund widerlegt die von Hengstenberg vertretene Auffassung, dass hochpolymere Formaldehydderivate Gitter bilden, in welchen man die Moleküle mit den Mitteln der Röntgenuntersuchung nicht nachweisen kann, und welche sich kristallographisch als Gitter des CH_2O allein auffassen lassen, wobei die Endgruppen einzig als Gitterstörungen beliebig verteilt sein würden.

Man muss aber in diesen Fällen nicht nur annehmen, dass Moleküle gleicher Länge zusammen zu einer Micelle kristallisieren, sondern auch, dass zwischen den einzelnen Micellen kaum Unterschiede in bezug auf die Moleküllängen bestehen. Die vorliegenden Produkte müssen relativ einheitlich sein.

γ-Polyoxymethylen, gewöhnliche Darstellung.

Die „inneren" Linien sind in diesem Falle etwas verbreitert, so dass genaue Vermessung noch nicht möglich war. Unter dem Mikroskop erscheint das Produkt aus zwei Anteilen, einem amorph aussehenden Teil und einem in „hexagonalen" Tafeln kristallisierenden Anteil. Es ist noch nicht entschieden worden, ob beide Anteile sich durch verschiedene Moleküllängen unterscheiden.

α-Polyoxymethylen.

Auch hier ist die Vermessung vorläufig noch nicht mit genügender Genauigkeit möglich gewesen, doch scheint die Kettenlänge derjenigen des Paraformaldehyds zu entsprechen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen nun die Möglichkeit, die auf chemischem Wege festgestellten Polymerisationsgrade zu prüfen. Da die chemische Bestimmung vom Vorhandensein von Restgruppen abhängig ist, kann bei Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden die Auffassung der Restgruppen als gesichert angesehen werden. Zeigt

sich keine Übereinstimmung, so müssen die Restgruppen als Verunreinigungen aufgefasst werden. Derartige Bestimmungen sollen sobald als möglich in Angriff genommen werden.

Die vorliegenden Resultate sind noch nicht genügend, um eine Entscheidung zu treffen. Der Grössenordnung nach sind die Ergebnisse allerdings im wesentlichen mit STAUDINGERS Auffassungen im Einklang. Doch ist beachtenswert, dass der untersuchte Paraformaldehyd einen höheren Polymerisationsgrad als das δ-Polyoxymethylen besitzt, was sicherlich der gewöhnlichen Auffassung widerspricht.

Im Falle, dass den Restgruppen nicht die bis jetzt angenommene Bedeutung zukommen sollte, wäre natürlich eine Ringbildung die natürlichste Auffassung. Die bisherigen röntgenometrischen Resultate könnten dies ganz zwanglos ergeben. Sind dagegen Restgruppen vorhanden, so müssen diese, nach den mitgeteilten Ergebnissen, ein ganzes Vielfaches der Länge einer Formaldehydgruppe besitzen. Dies ist, obschon möglich, vielleicht etwas weniger den Erwartungen entsprechend. Im Falle von Ringbildung würden sich zwei Polyoxymethylenketten, die parallel gelagert sind, an den Enden gegenseitig absättigen. Diese Möglichkeit ist bereits von STAUDINGER[1]) erwähnt worden. Röntgenometrisch wäre dann die Elementarzelle nicht eigentlich basiszentriert. Der Polymerisationsgrad würde dann natürlich das doppelte der angegebenen Werte werden.

Es ist noch interessant, die von HENGSTENBERG beobachteten Identitätsperioden in der c-Achse mit den vorliegenden zu vergleichen. Da das von HENGSTENBERG untersuchte Präparat nahezu vollkommen hexagonal war, muss zum Vergleich das δ-Polyoxymethylen verwendet werden, welches ebenfalls die höchste Symmetrie aufweist.

Die Übereinstimmung des Wertes 5·7 Å ist natürlich gegeben, da dieser das Dreifache der übereinstimmenden Formaldehydgruppe darstellt. Die andere starke und auf 1% genau bestimmte Periode beträgt 3·47 bis 3·50 Å. Unsere c-Achse ist 45·1 Å = 13 · 3·47 Å, was eine vorzügliche Übereinstimmung ist. Die dritte von HENGSTENBERG festgestellte Periode ist schwach ausgebildet und dürfte daher eine fragliche Genauigkeit besitzen. Tatsächlich ist nach unseren Bestimmungen der Wert entweder 4·1 oder 4·5 Å, während HENGSTENBERG 4·3 annimmt, was einer Abweichung von 4·7% gleichkommt.

[1]) STAUDINGER, Ann. **474**, 258. 1929.

Zusammenfassung.

1. Der Polymerisationsgrad einiger Polyoxymethylene wird röntgenometrisch mit grosser Sicherheit bestimmt.

2. Die bisher untersuchten Präparate der einzelnen Modifikationen geben folgende Resultate (dabei ist von den Restgruppen vorläufig abgesehen worden): Die Polyoxymethylene stellen lange Ketten dar; der Paraformaldehyd besteht aus 32 Formaldehydgruppen, das γ-Polyoxymethylen aus 60, und das δ-Polyoxymethylen aus 24; die Länge einer Formaldehydgruppe ist 1·88 bis 1·89 Å.

3. Die Bestimmungen sind auf dem Vorhandensein mehrerer Ordnungen der Basis begründet.

4. Es ist erwiesen, dass auch im Falle hochpolymerer Körper Moleküle gleicher Länge den Kristall aufbauen können.

5. Abgesehen von den Reflexen der Basis, zeigen die Röntgendiagramme der verschiedenen Modifikationen auch weitere deutliche Unterschiede, wodurch die angenommene Identität der Diagramme widerlegt ist. Im besonderen ist erwiesen, dass die Kristalle im allgemeinen nicht hexagonal, sondern nur pseudohexagonal sind.

Baltimore, Maryland, Department of Chemistry.
The Johns Hopkins University.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.